

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Гайтко Ольги Максимовны «Сложные оксиды висмута со структурой пирохлора: синтез, строение, магнитные свойства», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твёрдого тела, 02.00.01 — неорганическая химия.

Диссертационная работа О.М. Гайтко относится к области химии твёрдого тела неорганических материалов и посвящена поиску и изучению магнитных свойств большого ряда новых сложных оксидов висмута со структурой пирохлора. В работе разработаны методы синтеза новых соединений в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Cr, Mn, Fe, Ni}$) и установлено влияние особенностей структуры и природы 3d-парамагнитных атомов на магнитные свойства изучаемых соединений. В ходе проведенных исследований построены изотермические сечения трех тройных систем, определены области существования фаз со структурой пирохлора, решены структуры всех ранее неизвестных соединений. Кроме того, для ряда соединений удалось разработать методики синтеза нанокристаллических порошков. В результате изучения магнитных свойств синтезированных пирохлоров установлено, что все они относятся к магнитно-фрустрированным материалам и имеют переход в состояние спинового стекла при низких температурах.

Актуальность работы несомненна и определяется постоянно растущим интересом исследователей к соединениям со структурой пирохлора, проявляющим в зависимости от состава широкий спектр функциональных свойств, таких как электрические (диэлектрические, пьезоэлектрические, электрооптические, ионная проводимость) и магнитные (ферро- и ферримагнетизм, гигантское магнетосопротивление). Кроме того, обнаруженное для ряда пирохлоров переходных металлов состояние спинового стекла вызвало интенсивный рост исследований влияния особенностей структуры и состава на магнитные свойства.

Таким образом, актуальность диссертационной работы О.М. Гайтко не только в ее направленности на создания новых функциональных материалов, но и в решение важной фундаментальной задачи - понимания природы и свойств состояния спинового стекла, в частности, в сложных оксидах со структурой пирохлора.

Цель и задачи работы, полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация О.М. Гайтко вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области химии твердого тела неорганических соединений. Используемые современные методы исследования обеспечили надежность полученных данных и свидетельствуют о комплексном подходе к исследованию структуры и свойств новых сложных оксидов.

К **наиболее научно значимым и новым результатам** относятся:

– Изотермические сечения в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области,

- Области существования твердых растворов со структурой пирохлора $(\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}_{1+y}\text{Sb}_{1-y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{2/3-y}\text{Sb}_{4/3+y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Cr}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$, $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{A}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Pr}$) и $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$.
- Десять новых соединений и определение их структуры.
- Методика синтеза нанопорошков Bi-Fe-Sb-O пирохлоров методом соосаждения и в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии
- Факт того, что все синтезированные пирохлоры за исключением Ni-содержащего относятся к магнитофрустрированным материалам с переходом в состояние спинового стекла при низких температурах.
- Наличие у Mn-содержащих пирохлоров $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ критической концентрации Mn ($x=0.65$), при которой наряду с переходом в состояние спинового стекла наблюдается низкотемпературный антиферромагнитный переход.
- Зависимость температуры перехода в состояние спинового стекла у Fe-содержащих пирохлоров от степени заселенности октаэдрических позиций атомами железа, между которыми реализуются антиферромагнитные взаимодействия, что продемонстрировано на примере твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}(\text{Ga}/\text{Al})_{1.2x}\text{SbO}_7$.
- Отсутствие влияния структурного разупорядочения, связанного с неподеленной парой электронов катиона Bi^{3+} , на температуру перехода в состояние спинового стекла.
- Отсутствие влияния размерного фактора на переход в состояние спинового стекла при размере кристаллитов Bi-Fe-Sb-O пирохлора ≥ 20 нм.

Практическая значимость результатов диссертационной работы обусловлена тем, что ее результаты могут быть использованы при синтезе магнитных материалов, в том числе в нанокристаллическом состоянии.

К конкретным практически значимым результатам относятся разработанные методики получения нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пирохлора в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии и методом соосаждения с последующим отжигом, а также фазовые диаграммы в системах $\text{A}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Bi}$; $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) и структурные данные пяти соединений, вошедшие в базы кристаллографических данных. Эти данные востребованы при поиске широкого спектра структурно-чувствительных свойств функциональных материалов на основе висмут-содержащих соединений сурьмы.

Обращает на себя внимание большой объем экспериментальной работы, выполненной диссертантом. Прежде всего это широкий круг объектов с различными вариациями катионного состава, среди которых соединения и твердые растворы. Кроме того, автором были использованы различные методы неорганического синтеза (высокотемпературные твердофазные реакции, соосаждение в контролируемых условиях, гидротермальный синтез с микроволновой обработкой). Исследования полученных образцов выполнены с использованием комплекса современных методов, включающих рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, рентгеновскую спектроскопию (EXAFS и XANES), Рамановскую и мессбауэровскую спектроскопию, растровую электронную микроскопию и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, измерения магнитных свойств в интервале температур 2-300 К.

Комплексный подход и широкий спектр физико-химических методов исследования определяют несомненную научную новизну работы, надежность полученных результатов, обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Из приведенного анализа содержания диссертации непосредственно следует высокая оценка **научной значимости** диссертации О.М.Гайтко, как фундаментального исследования, в котором получены новые экспериментальные данные о влиянии катионного состава и особенностей структуры пироклора на магнитные свойства висмут-содержащих соединений. Безусловна и **практическая значимость** диссертации О.М.Гайтко в которой получены результаты, необходимые для технологии получения магнитных материалов. Полученные данные **надежны и достоверны**, Интерпретация результатов, основные выводы и заключения обоснованы.

Диссертация написана четко и ясно, иллюстративный материал информативен. Текст диссертации демонстрирует, что работа в целом является хорошо спланированным, проведенным на высоком научном уровне исследованием.

Вместе с тем, по тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. В работе не приведены данные количественного элементного анализа синтезированных соединений. В связи с этим возникает вопрос о возможной нестехиометрии соединений и твердых растворов.

2. В экспериментальной части работы при описании методов исследования указано, что размер частиц нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пироклора определялся по данным РЭМ с помощью построения гистограмм распределения частиц по размерам. Однако в тексте диссертации эти гистограммы не приводятся.

3. В таблице 22, в которой приводятся кристаллографические параметры Mn-содержащих пироклоров, параметры решетки указаны с точностью до 5 знака после запятой. Подобная точность параметров требует дополнительного обоснования.

– 4. Факт того, что в отличие от всех других исследованных магнитнофрустрированных пироклоров в Ni-содержащем не наблюдается переход в состояние спинового стекла, не нашел в диссертации должного объяснения. В качестве объяснения приводится малая концентрация никеля, однако она сравнима с концентрацией железа в ряде твердых растворов. Возникает вопрос, рассматривались ли различия в электронном строении парамагнитных атомов, например отсутствие неспаренных t_{2g} электронов у атомов Ni в отличие от Cr, Mn, Fe.

5. В диссертации синтезировано много новых соединений. Определена их структура и магнитные свойства. Изучение термического поведения этих фаз не входило в задачи работы. Однако, проведение подобного исследования и сведения о термической стабильности новых соединений дополнили бы полученные диссертантом данные и увеличили бы ценность работы.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, являющейся фундаментальным исследованием решающим важные практические задачи.

Работа прошла хорошую апробацию – 14 докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 10 статей в российских и международных научных журналах, все из списка изданий рекомендованных ВАК РФ. Среди этих журналов следующие профильные издания – Journal of Solid State Chemistry, European Journal of Inorganic Chemistry, Ceramics International, Journal of Alloys and Compounds, Журнал неорганической химии, Неорганические материалы. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в пунктах: 1, 5, 7, 8 и паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1- 3, 5.

Таким образом, диссертация Гайтко Ольги Максимовны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, решающую задачи исследования влияния состава и структуры на магнитные свойства материалов, имеющую важное значение для развития химии твердого тела магнитных материалов и неорганической химии висмут-содержащих сложных оксидов. Работа по своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики отвечает требованиям пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Гайтко Ольга Максимовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.01 — неорганическая химия.

Официальный оппонент –
Доктор химических наук, профессор,
директор ресурсного центра
«Термогравиметрические и
калориметрические методы исследования»

Зверева Ирина Алексеевна

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский
государственный университет»
199034, г. Санкт-Петербург,
Университетская наб., д.7/9
Тел. (812)-4284993,
e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

19.05.2018 г.

Личную подпись заверяю
начальник отдела кадров №3
Н. И. Маштеп



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Гайтко Ольги Максимовны «Сложные оксиды висмута со структурой пирохлора: синтез, строение, магнитные свойства», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твёрдого тела, 02.00.01 — неорганическая химия.

Фамилия, имя, отчество	Зверева Ирина Алексеевна
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук, 02.00.01 - Неорганическая химия
Ученое звание (по кафедре, специальности)	Профессор по кафедре неорганической химии
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9 http://spbu.ru , spbu@spbu.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Должность	Директор Ресурсного Центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»
Публикации по специальностям 02.00.21 — химия твёрдого тела , 02.00.01 — неорганическая химия	
<p>1. O.I. Silyukov, L.D. Kulish, D.V. Trofimova, A.A. Burovikhina, M.V. Chislov, I.A. Rodionov, Yu.M. Zhukov, I.A. Zvereva. Formation of vanadium-containing nanostructures on the surface of protonated forms of layered perovskite-like titanates $K_2La_2Ti_3O_{10}$ and $Na-LaTiO_4$ // <i>Journal of Solid State Chemistry</i>. 2018, 259, 28–34.</p> <p>2. Y.M. Zhukov, M.G. Shelyapina, I.A. Zvereva, A. Yu Efimov, V. Petranovskii. Microwave assisted versus convention Cu^{2+} exchange in mordenite // <i>Microporous and Mesoporous Materials</i>. 2018. 259, 220-228.</p> <p>3. Силуков О.И., Минич Я.А., Зверева И.А. Получение протонированных производных слоистых перовскитоподобных титанатов висмута // <i>Физика и химия стекла</i>. 2018. 44 (2) 115-119</p> <p>4. M. E. Kamminga, A.Stroppa, S.Picozzi, M. Chislov, I.Zvereva, J.Baas, A. Meetsma, G. R. Blake, T.T.M. Palstra. The polar nature of $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ perovskite-like hybrids. // <i>Inorganic Chemistry</i>, 2017, 56 (1), 33–41.</p> <p>5. I.S. Merenkov, A.A. Burovihina, Y.M. Zhukov, I.A. Kasatkin, O.S. Medvedev, I.A. Zvereva, M.L. Kosinova. Thermal stability of UV light emitting boron nitride nanowalls // <i>Materials & Design</i>. 2017, V. 117, . P. 239–247.</p>	

6. A. A. Petrov, N. A. Melnikova, A. V. Petrov, O. I. Silyukov, I. V. Murin, I. A. Zvereva. Experimental investigation and modelling of the Na⁺ mobility in NaLnTiO₄ (Ln = La, Nd) ceramics. // *Ceramics International*. **2017**. 43. 10861-10865.

7. И.А. Родионов, И.А. Зверева. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в практически значимых химических реакциях // *Успехи химии* 2016. 85. №3. 248–279.

8. Bugrov A.N., Abdulaeva L.D., Silyukov O.I., Burovikhina A.A., Latysheva E.N., Manucharov Yu.S., Zvereva I.A. Soft chemistry synthesis and dielectric properties of A-site deficient perovskite-type compound La_{2/3}TiO_{3-δ}. *Ceramics International*. **2016**. 42. 1698-1704.

9. Y. M. Zhukov, A. Yu. Efimov, M. G. Shelyapina, V. Petranovskii, E. V. Zhizhin, A. A. Burovikhina, I. A. Zvereva. Effect of preparation method on the valence state and encirclement of copper exchange ions in mordenites. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2016**. 224. 415-419.

10. Silyukov, O. I.; Abdulaeva, L. D.; Burovikhina, A. A.; Rodionov, I. A.; Zvereva, I. A. Phase transformations during HLnTiO₄ (Ln=La, Nd) thermolysis and photocatalytic activity of obtained compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. **2015**, 226, 101–106

Официальный оппонент
Д.х.н., профессор,


Зверева И.А.