

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента

на диссертационную работу Азарапина Никиты Олеговича

«Синтез, структура и свойства соединений BaRECuS<sub>3</sub> (RE – редкоземельный элемент)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

### **1. Структура диссертационной работы, автореферат**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографического списка, в котором содержатся ссылки на 181 литературный источник. В первой главе представлены литературные данные. Во 2, 3, 4 и 5 главах представлены литературные и экспериментальные данные по теме исследования. Во второй главе приводятся методы синтеза, исходные реагенты, методы физико-химического анализа, расчётные методы. В 3 главе описывается синтез соединений BaRECuS<sub>3</sub>. В 4 главе представлены сведения о кристаллической структуре полученных соединений и её исследования методами рентгеноструктурного анализа, ИК и КР спектроскопией. В 5 главе – термохимические и оптические свойства полученных соединений, а также описывается колебательная и электронная структура. Большинство литературных источников опубликованы после 2000 года, в журналах, входящих в базы данных WoS и Scopus. Диссертация изложена на 159 страницах. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. В автореферате представлено 9 публикаций автора, из которых 4 статьи в зарубежных рецензируемых журналах, тезисы всероссийских и международных конференций. По количеству публикаций работа отвечает требованиям ВАК.

### **2. Актуальность темы диссертации**

Новые способы синтеза сложных сульфидов BaRECuS<sub>3</sub> со слоистой кристаллической структурой представляют интересный объект исследований для

установления физико-химических закономерностей и практической значимости полученных результатов. Разработаны новые способы получения чистых соединений путем сульфидирования оксидной, либо сульфатной шихты, что позволит получать однофазные образцы в производственных количествах. Оптимизированный ампульный способ синтеза из сложных сульфидов интересен для усовершенствования метода получения монокристаллов данных соединений. Установлена взаимосвязь скачкообразного изменения температуры плавления, чистых соединений, с полиэдрическим строением и колебательной структурой. Значения оптической ширины запрещенной зоны и рассчитанная электронная структура обозначают перспективы для прикладного характера данных соединений в качестве преобразователей солнечной энергии, фотодетекторов, компонентов полупроводниковых лазеров и различного рода детекторов. Кроме того, досконально изученная кристаллическая структура и ее изменения в ряду редкоземельных элементов, обозначает анизотропную кристаллическую структуру, что позволяет рассматривать данные соединения в качестве материалов для нелинейной оптики и в роли использования в приложениях специального назначения.

Для практического использования порошковых соединений BaRECuS<sub>3</sub> необходимы дополнительные фундаментальные исследования для установления следующих закономерностей и свойств: электронная подвижность, механизм инконгруэнтного плавления, хемосорбция.

Диссертационная работа Никиты Олеговича Азарапина, в которой изучаются методы получения и свойства веществ, является **актуальной**, представляющей интерес для науки и практики.

### **3. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Проведенные автором диссертации исследования являются новыми.

Результаты исследований, изложенные после литературных данных и методов исследования в третьей, четвертой, пятой главах, являются новыми.

**Во второй главе** представлены методы применяемого синтеза и характеристика используемых реагентов. Изложены методы физико-химического анализа и описано применяемое оборудование. Приведены теоретические методы расчета DFT, определение ширины запрещенной зоны методом Таука и Кубелки-Мунка, а также расчёт кинетики окисления моделью Киссенджера.

**В третьей главе** описываются применяемые методы синтеза для получения чистых соединений  $\text{BaRECuS}_3$ . Показано, что использование сложных сульфидных соединений, где медь находится в строгой стехиометрии с серой улучшает выход чистого продукта. Показано, что методом сульфидирования оксидной смеси после совместного разложения нитратов исходных реагентов, можно получить однофазные искомые соединения за 5-8 часов синтеза при  $900^\circ\text{C}$ , при этом установлено, что с уменьшением радиуса РЗЭ, увеличивается время синтеза. Таким же методом можно получить чистые фазы за 4-6 часов синтеза при  $600^\circ\text{C}$  используя уже сульфатную смесь.

**В четвертой главе** приводятся данные исследование особенностей кристаллической структуры  $\text{BaRECuS}_3$ , выполненные с применением современных компьютерных программ. Установлены три смены структурного типа в ряду РЗЭ для соединений  $\text{BaRECuS}_3$ . Уменьшение параметра элементарной ячейки в ряду согласуется с соотношением ионных радиусов РЗЭ и рассмотрена как причина искажения и напряженности полиэдров меди. На основе литературных источников и полученных данных о кристаллической строении, построена структурная карта для соединений типа  $\text{A}^{+2}\text{RE}^{+3}\text{B}^{+1}\text{Q}_3$ .

**В пятой главе** обсуждаются результаты исследования термохимических и оптических свойств синтезированных веществ, а также электронные и колебательные структуры. Установлена взаимосвязь колебательных структур и тип плавления чистых соединений. Исследования функциональных свойств соединений, свидетельствуют о перспективности их использования в детекторах, преобразователях солнечной энергетики, а также, возможно, качестве сенсорных

элементов для определения токсичных газов в воздушной атмосфере.

В диссертации имеется краткое заключение, в котором обобщены результаты проведенных исследований.

Для полученных сложных сульфидов BaRECuS<sub>3</sub> установлена взаимосвязь между методом получения, кристаллической структурой их термохимическими и оптическими свойствами.

Представленные в диссертационной работе результаты, проведённых исследований, заключение диссертации являются новыми.

#### **4. Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций диссертации**

Все сформулированные автором диссертации пункты научной новизны, теоретической и практической значимости, заключение по диссертации являются обоснованными.

Эксперимент выполнен на высоком научном уровне с использованием высокотехнологичного современного оборудования и современных расчетных программ. Автором использованы вещества, имеющие степень чистоты ос.ч. и хч.

Для достижения поставленных задач использовали комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Синтез сложных сульфидов выполняли по технологии сульфирирования в кварцевом реакторе в потоке сульфирующих газов и инертного газа, как носителя. Так же применялся весьма распространённый ампульный метод синтеза, в качестве прекурсоров применялись простые и сложные сульфиды, либо чистые металлы и сера.

Фазовый состав образцов и исследование кристаллической структуры проведены методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-7 и D8 ADVANCE. Для установления фазового состава использовалось ПО Match! 3, для уточнения структурных характеристик использовали метод полнопрофильного анализа Ритвелда ПО PowderCell 3.3 и TOPAS 4.2. Оценка микроструктуры и морфологии проведена с помощью электронной микроскопии

на сканирующем электронном микроскопе MIRA3 LMU. Исследование температур и теплот плавления соединений проведено методом СТА на приборе STA 449 F3 Jupiter. Механизм окисления изучался на приборе STA 449 F5 Jupiter в атмосфере воздуха. Измерение спектров диффузного отражения для расчета оптической ширины запрещенной зоны, выполняли на UV-спектрофотометре Shimadzu UV-2600 в диапазоне длин волн 1000-2500 нм. ИК-спектр поглощения регистрировали с помощью спектрометра с Фурье-преобразованием Bruker VERTEX 80v в спектральном диапазоне от 50 до 600 см<sup>-1</sup>. Спектры комбинационного рассеяния порошков измерены при комнатной температуре в диапазоне частот от 15 см<sup>-1</sup> до 320 см<sup>-1</sup> с помощью спектрометра Trivista 777 с лазером накачки 659.57 нм и Jobin Yvon T64000 с лазером накачки 514.5 нм.

В диссертации корректно проводятся все необходимые расчеты.

Экспериментальные результаты, представленные в диссертации, являются достоверными.

Полученные в диссертации результаты полностью согласуются с общепринятыми естественнонаучными законами и представлениями.

## **5. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов**

Результаты диссертационной работы в научном аспекте представляет собой комплекс новых знаний по условиям и способам получения сложных сульфидов BaRECuS<sub>3</sub>, структурным характеристикам соединений, характеристикам оптических, колебательных и термохимических свойств для всего ряда редкоземельных элементов. Фундаментальный интерес представляет взаимосвязь колебательных структур с типом плавления веществ.

Установлены значения ширины запрещенной зоны, соответствующие значениям среднезонных полупроводников, помимо этого установлены типы переходов для структурных типов BaLaCuS<sub>3</sub> (прямой запрещенный переход) и KzrCuS<sub>3</sub> (не прямой запрещенный переход), что представляет интерес для

рассмотрения данных веществ в роли полупроводников в солнечной энергетики и в составе различного вида детекторов газов.

Безусловно, полученные научные результаты значимы для науки и позволяют заключить о состоявшемся научной новизне диссертации. Помимо этого, на научную актуальность указывает поддержка исследования грантом РНФ (№ 19-42-02003).

Новые результаты, полученные диссидентом, безусловно, должны быть использованы в учебном процессе. По тематике диссертации следует разработать раздел дисциплины для магистерских программ. Рекомендуется по результатам диссертации издать учебное пособие.

## **6. Замечания по содержанию и оформлению диссертации.**

Имеются замечания и комментарии по форме представления результатов в диссертации и их научной интерпретации.

1. Несмотря на то, что диссиденту и его коллегам удалось получить хорошие результаты компьютерного моделирования с использованием подходов глубинного машинного обучения, тем не менее, слабо показана их взаимосвязь с результатами экспериментальных исследований.

2. При обсуждении ДСК/ТГ процесса образования  $\text{BaSmCuS}_3$  автор не привел четкие комментарии для эндопика при  $927^\circ\text{C}$ , сославшись на отсутствие литературных данных. Тем не менее, следовало бы представить какую-нибудь гипотезу с учетом того, что данный четкий эндопик сопровождается заметным уменьшением массы, что, возможно, может быть связано с разложением имеющихся или промежуточных соединений.

3. Ошибка в оформлении рукописи диссертации на рис.3.1-3.5: в названии оси абсцисс сначала обозначены единицы измерения (градусы), а затем – меняющийся параметр (угол  $2\theta$ ).

4. Нарушена нумерация рисунков, например, после рис.3.5 следует рисунок опять с номером 3.5.

5. В тексте рукописи диссертации в достаточно большом количестве

встречаются грамматические ошибки и опечатки, например, на с. 63: «Метод синтеза путем сульфирования оксидной шихты...»

Указанные замечания в основном касаются представления экспериментальных данных, расчётов, выполненных по данным эксперимента, их обсуждения. Приведенные выше замечания, тем не менее, не уменьшают значимость полученных автором теоретических и экспериментальных результатов и не ставят под сомнение научную новизну диссертации.

## **7. Заключение по диссертации**

Диссертация Азарапина Никиты Олеговича на тему «Синтез, структура и свойства соединений BaRECuS<sub>3</sub> (RE – редкоземельный элемент)» представляет собой завершенное научное исследование на актуальную тему. В диссертации изложены новые научные, теоретические, практические результаты по установленным взаимосвязям между условиями получения, структурой, оптическими и функциональными свойствами сложных сульфидов BaRECuS<sub>3</sub>. Научная новизна, теоретическая и практическая значимость, заключение диссертации обоснованы и сформулированы при обобщении результатов экспериментов.

Результаты диссертационной работы представлены на международных и российских конференциях, а также опубликованы в ведущих зарубежных журналах. В статьях представлены новые результаты исследований, которые в дальнейшем размещены в диссертации. Автореферат соответствует содержанию диссертации. По числу публикаций рецензируемая диссертация отвечает требованиям ВАК. Изложенные в диссертации исследования соответствуют паспорту специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменениями от 11 сентября 2021 г., а ее автор

Азарапин Никита Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Ан Владимир Вилорьевич



Профессор научно-образовательного центра Н.М. Кижнера

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Доктор химических наук (05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология))

Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 50, ТПУ

Телефон: (3822) 701777, доп.1422

E-mail: an\_vladimir@tpu.ru

Подпись В.В. Ана заверяю:

Ученый секретарь ТПУ

Е.А. Кулинич

