ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Азарапина Никиты Олеговича «Синтез, структура и свойства соединений $BaRECuS_3$ (RE – редкоземельный элемент)», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Актуальность. Возрастающая потребность современных технологий в новых функциональных материалах, в частности в тройных и четвертичных соединениях с участием редкоземельных элементов активизирует проведение научных исследований по поиску и разработке новых соединений с широким спектром физических свойств. В этом контексте соединения, сочетающие сульфиды редкоземельных элементов с соединениями одновалентной меди, благодаря их уникальным физическим свойствам и широкой области применения в опто- и наноэлектронике, сенсорике и гелиоэнергетике, в магнитных и термоэлектрических устройствах становятся перспективными объектами активных научных исследований современного материаловедения.

Яркими представителями класса смешанных четвертичных соединений являются недостаточно изученные соединения типа $BaRECuS_3$ (RE – редкоземельный элемент). Понимание взаимосвязей между условиями синтеза, химическим составом, кристаллической структурой и физико-химическими свойствами – неотъемлемая часть разработки и получения функциональных материалов на их основе. Наряду с прикладными аспектами важна фундаментальная проблематика решаемых задач, связанная с углубленным изучением механизма их синтеза и управления кристаллической и электронной структурой, оптическими, спектральными и термохимическими свойствами соединений $BaRECuS_3$ с целью получения в виде чистого однофазного продукта. Одной из наиболее важных проблем является установление влияния кристаллической структуры $BaRECuS_3$, являющейся анизотропной, на перспективу их применения в качестве фотонных кристаллов. О перспективности этих соединений можно судить и по значительному числу публикаций в высокорейтинговых журналах, посвященных методам получения и установления связи между электронной структурой и физико-химическими свойствами обсуждаемых соединений.

В связи с этим диссертационная работа Азарапина Никиты Олеговича, посвященная синтезу и систематическим исследованиям четвертичных соединений $BaRECuS_3$ (RE – редкоземельный элемент) с целью установления закономерностей “синтез – структура - свойство”, является актуальной. Важность и актуальность проблематики работы подтверждается и тем, что отдельные ее части выполнены при поддержке гранта РНФ № 19-42-02003 «Сложные Cu-содержащие полупроводники и слоистые структуры для технологичных, экологичных и высоко эффективных ультратонких солнечных элементов».

В соответствии с актуальностью темы и выбранными объектами исследования в диссертации четко сформулирована цель работы и поставлены задачи по синтезу четвертичных соединений на основе редкоземельных элементов и одновалентной меди $BaRECuS_3$ (RE – редкоземельный элемент) путем сульфидирования оксидных и сульфатных смесей, и их структурной и кристаллохимической аттестации.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из списка сокращений, введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы (181 наименования) и приложений. Общий объем диссертации составляет 159 страниц, 54 рисунка и 15 таблиц.

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, показаны ее научная новизна и практическая значимость, представлены защищаемые положения, выносимые на защиту, приводится информация о методах исследования, личном вкладе автора, публикациях и апробации результатов работы.

В первой главе сделан литературный обзор данных по методам получения и физико-химическим свойствам четвертичных халькогенидов $ABCX_3$. Приведена информация о фазовых равновесиях бинарных систем (Ba – S, Cu – S и RE – S) и тройных систем $AS – RE_2S_3 – Cu_2S$ (A = Sc, Ba, Eu), а также о применении родственных сложных халькогенидных соединений. На основе анализа литературных данных сделаны выводы о современном состоянии исследований обсуждаемых соединений, указаны нерешенные к настоящему времени научные проблемы, на основании чего сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** приведено обоснование применяемых методов синтеза и характеристика исходных веществ, описание оборудования и

экспериментальных методов исследования. Стоит отметить достаточно большой набор физических и химических методов исследования. В их число входит рентгеновская дифракция в широком диапазоне угла рассеяния, термический и термогравиметрический методы анализа, ИК- и КР спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, сканирующая электронная микроскопия, а также приведены теоретические методы расчёта электронной плотности и кинетических характеристик окисления с помощью модели Киссинджера. Сочетание экспериментальной работы с теоретическими расчетами позволяют заключить, что автор диссертации глубоко разбирается в изучаемых вопросах, свидетельствуя о его разносторонней квалификации как экспериментатора.

В третьей главе представлено подробное описание проведенного выбора методов и режимов синтеза соединений $BaRECuS_3$, усовершенствован метод ампульного синтеза и решена проблема получения чистого соединения $BaEuCuS_3$ путем сульфидирования оксидной или сульфатной шихты.

Четвертая и пятая главы диссертационного исследования посвящены оригинальным исследованиям. В частности, в работе изучены особенности трех структурных типов соединений $BaRECuS_3$, полученных различными способами, построена структурная карта на основе экспериментальных данных автора и литературных сведений для соединений типа $ABCX_3$. Соискателем определены температура и теплота плавления 16 чистых веществ, определена оптическая ширина запрещенной зоны порошковых соединений $BaRECuS_3$, рассчитаны колебательная и электронная структуры. Изучена кинетика окисления соединения $BaLaCuS_3$ в атмосфере воздуха и высказано предположении о механизме этого процесса.

В общих выводах приведены основные результаты исследования и сделанные на их основе выводы.

Список литературы (181 источник) свидетельствует о достаточной осведомленности и вовлеченности диссертанта в проблематику современных исследований по теме диссертационной работы.

Приложение на 21 стр. включает 16 рентгенограмм соединений $BaRECuS_3$, УФ спектры $BaRECuS_3$ (RE – Y, Sc, Ce, Nd, Gd, Eu, Er, Tb), таблицы координат атомов и тепловых параметров, длина связей и величина валентных углов ряда соединений $BaRECuS_3$, экспериментальные и оптимизированные параметры элементарной ячейки и координаты атомов в

соединении $BaLaCuS_3$, рассчитанные колебательные полосы в ИК и КР спектрах $BaScCuS_3$, $BaLaCuS_3$ и $BaRECuS_3$ (RE – Pr, Sm, Dy, Ho, Ib) и кинетические характеристики окисления $BaLaCuS_3$.

Степень обоснованности научных положений

Все научные положения достаточно подробно обсуждаются в тексте диссертации. В процессе выполнения систематических исследований получены экспериментальные данные, касающиеся кристаллической структуры и оптических свойств в зависимости от условий синтеза и вида редкоземельного элемента, входящего в состав четвертичных соединений $BaRECuS_3$. Причем при исследовании каждой системы получены новые научно значимые и практически важные результаты. Все научные положения, сформулированные соискателем, основаны на общепринятых фундаментальных законах, а также экспериментальных данных, полученных с использованием современного аттестованного оборудования. Автором уделено существенное внимание сопоставлению установленных закономерностей с аналогичными или базовыми заключениями других авторов, работающих в рамках данного направления. Комплексный характер исследований, проведенных с привлечением независимых методов исследования и анализа этих данных, выполненного с применением физических моделей, позволяет считать степень достоверности утверждений, сформулированных в диссертации, достаточно обоснованными.

Научная новизна и важность полученных результатов заключается в усовершенствовании методов синтеза и получении новых данных о структурных, электронных и оптических свойствах $BaRECuS_3$ в зависимости от температурно-временных параметров и природы редкоземельного элемента. **Во-первых**, разработаны ампульный и топохимический методы синтеза, установлено, что использование элементарной меди или ее стехиометрических соединений обеспечивает получение чистого продукта, показано, что воздействие сульфидизирующих газов на оксидные и сульфатные прекурсоры приводит к снижению температуры и длительности процесса. **Во-вторых**, впервые определена кристаллическая структура соединений $BaRECuS_3$ (RE – Eu, Tb, Ho, Dy, Tm, Yb, Lu) и установлена линейная зависимость объема элементарной ячейки от ионного радиуса редкоземельного элемента. **В-третьих**, получены убедительные доказательства колебательных моделей, соответствующих трем структурным типам соединений $BaRECuS_3$, а оптическая ширина запрещенной зоны порошковых образцов находится в диапазоне от 1.6 до 2.6 эВ в зависимости

от редкоземельного элемента в структуре обсуждаемых соединений. **В-четвертых**, показано, что все соединения в ряду $BaRECuS_3$ за исключением $BaLaCuS_3$ плавятся инконгруэнтно, а температурные и термодинамические характеристики определяются лантаноидным тетраэдным эффектом для легких и тяжелых редкоземельных элементов. Наконец, на основе кинетических исследований и установленного механизма окисления $BaLaCuS_3$ в атмосфере воздуха соискателем высказано предположение о возможности хранения длительное время этого соединения,

Достоверность результатов диссертации обеспечена тщательным проведением экспериментов с использованием апробированных методик и получением экспериментальных данных на современном аттестованном оборудовании. Исследование структурных характеристик синтезированных соединений выполнено с использованием рентгеновской дифракции, ИК и КР спектроскопии; ширина запрещенной зоны определена из спектров УФ-диффузного отражения, температура и энтальпия плавления определены методом синхронного термического анализа. Квантово-механические расчеты колебательной и электронной структуры, энергии активации основаны на общепринятых методиках, представленных в российской и зарубежной научной литературе. Величина экспериментальных и расчетных параметров приведена в диссертации и автореферате с достаточной точностью. При интерпретации результатов автор опирается на общепринятые научные представления и концепции, выполняет сопоставление полученных результатов с литературными данными. Все вышеприведенное позволяет утверждать, что полученные в диссертации сведения являются достоверными.

Результаты диссертации опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в базах Scopus Q1 и Q2, в том числе, Materials Research Bulletin, European J. of Inorganic Chemistry, J. of Physics and Chemistry of Solids, J. of Alloys and Compounds. Кроме того, представляемый к защите материал прошел апробацию на российских и международных конференциях.

Практическая значимость

Полученные в работе результаты, сформулированные выводы и рекомендации важны как для фундаментальной, так и прикладной науки. Выводы, сделанные по каждой из исследуемых систем, важны с точки зрения использования материалов в различных приложениях. Так, например, в работе показано, что разработанный метод синтеза соединений $BaRECuS_3$,

основанный на сульфидировании оксидной шихты или сульфатной смеси, сокращает длительность процесса до 5-6 часов. Полученные результаты по кристаллической и электронной структуре, значениям оптической ширины запрещенной зоны $BaRECuS_3$, температуре и энтальпии фазовых переходов позволят прогнозировать поведение соединений при разработке новых функциональных материалов для оптоэлектронных устройств. В результате проанализирован большой массив кристаллических структур, в частности соединений $BaRECuS_3$ (RE = Pr, Sm, Dy, Ho, Yb), которые приняты в картотеку Кембриджского кристаллографического центра (CCDC) (CSD-1948871, 1948872, 2048615, 2048616, 2048617).

Тема и содержание диссертационного исследования соответствуют паспорту заявленной специальности 1.4.1. Неорганическая химия по направлениям 1-5. В частности, в работе использованы новые методы получения ряда четвертичных сульфидов $BaRECuS_3$, часть из которых получена ***впервые***, достаточно полно изучены их кристаллическая структура и электронное строение, а также установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами этих неорганических соединений.

Рекомендации по использованию полученных результатов

Результаты диссертационной работы могут найти применение в фундаментальных и прикладных исследованиях, проводимых в ведущих научных центрах РАН, для которых вопросы неорганической химии соединений на основе сульфидов и оксидов редкоземельных элементов являются приоритетными: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт кристаллографии РАН, Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Они также могут быть использованы в рамках курсов “Теоретическая неорганическая химия”, “Фундаментальная и прикладная химия”, “Кристаллохимия” и “Химия твердого тела” в университетах РФ.

Рецензируемая работа представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком научном уровне. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи успешно решены. Заключение и выводы, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны. Содержание автореферата хорошо отражает основные положения диссертации, а полученные результаты опубликованы в печати.

Тем не менее, работа не лишена недостатков. При прочтении работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Четвертичные соединения $BaRECuS_3$ в зависимости от природы редкоземельного элемента получали разными методами и в разных условиях. К сожалению, в диссертационной работе отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие катионные составы синтезированных соединений, например методом локального рентгеноструктурного анализа. Ведь синтез образцов в зависимости от используемого метода проводился при высоких температурах (~1300-2000 °C). Как это могло повлиять на катионный состав и оптические свойства соединений?

2. В диссертации определена ширина запрещенной зоны 16 соединений, однако не освещаются возможные закономерности ее изменения в ряду исследуемых соединений, не установлены причины ее явного уменьшения для соединений, содержащих Ce, Eu, Yb и Lu. Проводилось ли сравнение выявленной диссертантом тенденции изменения ширины запрещенной зоны для исследуемых соединений с известными литературными данными?

3. Заключение об инконгруэнтном характере плавления сложных соединений $BaRECuS_3$ и их частичной диссоциации в процессе плавления сделано на основе данных синхронного термического анализа, высоты и размытости пиков ДСК кривых, однако не приводятся сведения о физико-химических свойствах образцов, быстро охлажденных из расплава. В разделе 5.1 на с. 88 приводится фраза “Характер плавления для всех соединений конгруэнтный”, далее автор пишет “Рентгенофазовый анализ образцов после плавления показал многофазную смесь, состоящую из $BaRECuS_3$, BaS и неизвестной фазы”, а на с.118 в выводе 8: “Установлено, что в изоформульном ряду $BaRECuS_3$ все соединения, кроме $BaLaCuS_3$, плавятся инконгруэнтно.” Нет ли здесь противоречия?

4. В разделе 5.3 для некоторых соединений было установлено наличие прямых переходов в запрещенной зоне, хотя расчёт в предыдущем параграфе велся диссертантом для непрямых переходов. Прокомментируйте этот факт.

5. На с. 114, сообщается о не токсичности продуктов разложения соединения $BaLaCuS_3$ с пояснением о безопасности сульфата бария, хотя по реакции (5.6) происходит еще и образование оксида серы (VI), который согласно ГОСТ 12.1.007-76 относится к III классу опасности, т.е. токсичен при контакте с кожей и при вдыхании.

6. В некоторых таблицах (3.1, 5.1, 5.2) не указаны погрешности определяемых характеристик либо приводятся до пятого знака после запятой при определении параметров кристаллической решетки (табл.4.1), шестого знака для коэффициента допуска при расчете морфотропных переходов соединений типа $ABCX_3$ (A = Sr^{+2}, Ba^{+2}, Eu^{2+}, Pb^{2+}; RE = РЗЭ; X = S, Se) (табл.4.2), до четвертого и третьего − для длины химической связи и величины валентных углов (Приложение, табл.2-4).

7. В выводах п.3: “Методом **глубокого машинного обучения** найдена закономерность изменения пр. гр. при соотношениях ионных радиусов катионов для известных соединений $ARECuX_3$ (A=Eu, Sr, Pb, Ba, X = S, Se).” Во-первых, некорректно написан вывод: при **каких** соотношениях ионных радиусов катионов? Во-вторых, методы глубокого обучения и машинного обучения **различаются** между собой. При машинном обучении алгоритму необходимо сообщить, как выполнять точный прогноз, используя дополнительные сведения (например, путем получения данных). В случае глубокого обучения алгоритм сможет обучиться, как создавать точный прогноз путем самостоятельной обработки данных с помощью структуры искусственных нейронных сетей. Исходя из пояснений, хотелось бы узнать, какой же метод был использован диссертантом?

8. В научной литературе, к каковой относится и диссертация, принято цитировать не учебники, а оригинальные работы. Однако на стр. 25 диссертации цитируется известный учебник Некрасов, Б.В. Основы общей химии, а на стр. 38 учебник Васильев В. П. Аналитическая химия.

9. Несколько критических замечаний по структурированности диссертации.

Литературный обзор в диссертационной работе достаточно обширен (более 25% текста диссертации), поэтому с определенной пользой мог бы быть сокращен, в первую очередь за счет разделов, содержащих значительный описательный материал.

В диссертации отсутствует заключение, вместо которого приведено 6 выводов. Это представляется явным упущением, так как многие вопросы о проблемах и перспективах проведенных и будущих исследований, использования результатов, возможных путях развития, новых приложениях и т.д. не получили никакого освещения в заключительной части работы.

10. Удручают слабые знания русского языка, в частности:

стилистически неудачные выражения, несогласование окончаний слов (с. 6,29,50,56), пропуск числа процентов потери массы на стр. 113; терминологические неточности: на стр. 95 - в “шапке” первого столбца табл. 5.2 указано “соединение”, а перечисляются элементы; на стр. 51 и 96 использован термин ‘метод функциональной плотности” **вместо** “метод плотности функционала”. Все это затрудняет чтение и понимание диссертационной работы.

Однако отмеченные замечания не ставят под сомнение основные выводы диссертационного исследования.

Поэтому считаю, что диссертационная работа «Синтез, структура и свойства соединений $BaRECuS_3$ (RE – редкоземельный элемент)» 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).

Маскаева Лариса Николаевна

Профессор кафедры физической и коллоидной химии
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия)
профессор

Адрес: 620062, г. Екатеринбург, ул. ул. Мира, 28, УрФУ им. Б.Н. Ельцина
Телефон: 8(343) 375 - 93 - 18
E-mail: l.n.maskaeva@urfu.ru

Подпись д.х.н., профессора Л.Н. Маскаевой заверяю:

Ученый секретарь УрФУ В.А. Морозова

09. 2022 г.