УТВЕРЖДАЮ
Директор ИНХ СО РАН
д.х.н., проф. РАН _____ К.А. Брылев
19.09.2022 г.

ОТЗЫВ

ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Азарапина Никиты Олеговича на тему: «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 (химические науки).

Диссертационная работа Азарапина Никиты Олеговича посвящена синтезу и исследованию химии сложных сульфидов РЗЭ, принадлежащих семейству 1113, а именно BaRECuS3, исследованию их строения, кристаллоструктурных особенностей, термической устойчивости, спектральных характеристик и др.

Класс сложных сульфидов РЗЭ привлекает внимание исследователей на протяжении многих лет по причине уникального набора химических и физических свойств таких соединений. Нелинейно-оптические материалы, слоистая природа ряда фаз, контролируемая ширина запрещенной зоны и др. делает эти соединения перспективными кандидатами для изучения в современном материаловедении. В данной области работает несколько сильных исследовательских групп и приятно, что автор смог найти свою нишу и сделать добротную экспериментальную работу.

Все отмеченное выше позволяет сделать заключение, что диссертация Н.О. Азарапина несомненно, является актуальным исследованием.

Диссертация изложена на 138 страницах, включая 54 рисунка, 15 таблиц и приложение (21 стр.). Работа построена по обычной схеме и

состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения результатов, разнесенного по главам 3, 4 и 5, выводов и списка цитируемой литературы (181 наименование).

В литературном обзоре автор обобщает работы по методам синтеза, строению и фазовым отношениям сложных халькогенидов РЗЭ. На наш взгляд литературный обзор написан достаточно квалифицированно, хорошо структурирован и отражает современное состояние дел в этой области исследований.

Экспериментальная часть (вторая глава) содержит описание методов синтеза и исследования полученных соединений.

Достоверность экспериментальных данных обеспечена методическим уровнем и использованием современных методов исследования: рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, термических методов анализа, спектроскопических методов исследования, электронной микроскопии, расчетных методов и др.. Полученные в работе результаты разумно коррелируют с известными и надежными литературными данными.

Глава 3 содержит обсуждение методик синтеза, использованных в настоящей работе, а также их достоинства и недостатки, применительно к задачам работы.

Глава 4 содержит обсуждение кристаллических структур и структурных особенностей соединений семейства $BaRECuS_3$, закономерностей перехода между структурными типами в зависимости от радиуса ионов.

В главе 5 обсуждаются изученные свойства полученных соединений: термические, оптические, колебательные. Особое внимание уделено также кинетике окисления фазы $BaLaCuS_3$.

В работе проведен большой объем экспериментальной работы по синтезу сложных сульфидов РЗЭ, принадлежащих семейству 1113.

Следует отметить выбранный автором подход: «все о немногом». Было взято одно семейство фаз и всесторонне исследовано совокупностью современных физико-химических и расчетных методов. Это позволило на данном этапе «закрыть» данный класс соединений: последующие работы будут лишь уточнять полученные результаты.

Из несомненных достоинств хотелось бы выделить термодинамические оценки этих соединений. Работы в этой области температур экспериментально сложны и любые данные (пусть оценочные), несомненно, полезны и вызывают интерес исследователей.

Замечания:

Большой объем проделанной работы и подробное обсуждение приводит к погрешностям в тексте, как фактическим, так и грамматическим. С сожалением отмечу, что некоторые из них были обнаружены на этапе доклада и обсуждения в ИНХ СО РАН, но так и не были исправлены. Вот некоторые из них:

1. Вывод 2. «Зависимость объема элементарной ячейки от ионного радиуса редкоземельного элемента во всем ряду BaRECuS3 носит линейный характер».

Хорошо известно, что объем ячейки в большинстве случаев зависит от **куба** радиуса иона, что хорошо видно на приведенном графике (рис. 4.1).

2. Точность вычисленных объемов (Табл. 4.1) превосходит не только правильно оцененное значение ошибки определения объема, но и точность определения каждого из параметров.

3. Автор утверждает:

«Однако в системе Cu-Cu2S отсутствуют твердые растворы, что делает устойчивость одновалентного сульфида меди, сильно зависящей от термодинамических факторов».

4. с. 54. Примесь BaSO4 объясняется недостаточностью вакуумирования. Это утверждение выглядит слабым: уже при давлении 0,1 торр. кислорода в ампуле не хватит для образования сульфата бария в количествах, определяемых в рентгенографическом эксперименте. Кроме того, образование оксосульфида самария более ожидаемо в таких условиях. Просьба пояснить.

Неясно, что автор хотел сказать. От каких факторов зависит устойчивость этого соединения? В общем случае, устойчивость **любого** соединения зависит от такого термодинамического фактора, как температура, например.

5. с.66. «Соли серной кислоты были выбраны по причине термической устойчивости и дешевизны».

Что есть устойчивость солей серной кислоты? Свободная энергия Гиббса образования? Она точно больше, чем, например, у фторидов РЗЭ? Устойчивость к выветриванию? Термическая стабильность?

6. с.77. «Для построение другой модели для BaSmCuS3 позиции ионов K+ в соединении KThCuS3 были заменены на Ba+2, а Th+4 – на Sm+3».

Как позиции одного иона заменить на позицию другого? Возможно, автор хотел сказать, что в кристаллографической позиции один анион заменялся на другой?!

Диссертации, как мне видится, не хватает хорошей редакторской правки:

«На основании хорошей зависимости..», «отличный структурный тип», «берталлидного», «полученные выводу» и др. Вот некоторые из ошибок, легко исправляемые при внимательном чтении.

Несмотря на сделанные замечания, считаю, что в целом оформление диссертации соответствует требованиям ВАК.

Материалы диссертации достаточно полно опубликованы в ведущих научных журналах (4 статьи) и обсуждены на научных конференциях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Н.О. Азарапина, несомненно, вносит существенный вклад в химию сложных сульфидов РЗЭ, в понимание фундаментальных закономерностей строения, свойств и реакционной способности таких сульфидов.

Считаю, что диссертационная работа Азарапина Н. О. на тему: «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 на 11 сентября 2021 г.), а ее автор Азарапин Никита Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия,

Николай Геннадьевич Наумов

Доктор химических наук

Главный научный сотрудник лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

тел. +7383-330-84-65

e-mail: naumov@niic.nsc.ru

Подпись Наумова Н.Г.
заверяю Герасько О.А.
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
"19" 09 2022 г.