

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Прокипа Владислава Эдвардовича “ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАНАТОВ ГАФНИЯ”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Прокипа Владислава Эдвардовича посвящена исследованию физико-химических свойств германатов гафния, а также закономерностям их получения как в объемном состоянии, так и в виде тонких покрытий на карбидокремниевых микроволокнах.

Актуальность темы исследования очевидна и не вызывает сомнений, так как данные соединения, обладающие набором высоких термомеханических характеристик и функциональных свойств, являются перспективными материалами для практического применения в условиях критических температур, высоких механических нагрузок, агрессивных и радиационных сред. Однако, несмотря на то, что по ряду показателей германаты гафния превосходят другие типы оксидной керамики, они пока остаются наименее изученными объектами. Так, в литературе отсутствуют систематические данные о закономерностях их получения, в том числе, в виде тонких покрытий, фазообразовании в системе $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$, термических и других функциональных свойствах. Для полного раскрытия их практического потенциала во многих областях современного материаловедения это подразумевает, соответственно, необходимость решения ряда фундаментальных задач, включая разработку и оптимизацию методов синтеза твердофазных соединений стехиометрического состава; разработку методов получения пленкообразующих прекурсоров для нанесения тонких пленок на подложки; исследование свойств данной многокомпонентной системы в объемном и тонкопленочном состоянии.

Таким образом, решаемые в настоящей работе задачи являются актуальными, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Научная ценность и новизна работы заключается в следующем:

- значительно снижена температура образования германатов при прямом взаимодействия диоксидов гафния и германия с использованием предварительной механообработки смесей исходных компонентов;
- получен германат состава Hf_3GeO_8 методом соосаждения. Фазовая чистота продуктов подтверждена рентгенофазовым анализом и спектроскопией КР;
- методом фотоэмиссионного термического анализа впервые исследовано поведение германата HfGeO_4 вплоть до температуры 2300°C и определена температура его разложения;

- проведено систематическое исследование морфологии, фазового и элементного состава покрытий HfGeO_4 на карбидокремниевых волокнах, определена механическая прочность каждого типа волокон на растяжение; изучено влияние покрытий на характер поведения на границе раздела матрица/волокно в SiC/SiC композитах.

Практическая значимость работы определяется тем, что:

- Была проведена оптимизация методик синтеза германатов гафния, в том числе, путем внедрения стадии предварительной механообработки исходных смесей диоксидов. Оптимизирован метод соосаждения из растворов, позволяющий получать однофазные германаты состава HfGeO_4 и Hf_3GeO_8 .

- Было исследовано термическое поведение германата состава HfGeO_4 . Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования данного соединения в качестве элемента высокотемпературных конструкционных материалов, в том числе теплозащитных покрытий.

- Разработан новый способ получения стабильных пленкообразующих водных золь гидратированных форм оксидов гафния и германия, позволяющий наносить покрытия на различные подложки, в том числе, SiC микроволокна, использующиеся для создания высокотемпературных керамических композитов

Достоверность полученных **результатов** была обеспечена обоснованным выбором методов аттестации исследуемых соединений, использованием комплекса современных экспериментальных методов исследования физико-химических и функциональных свойств исследуемых объектов, а также согласованностью с литературными данными, воспроизводимостью результатов проведенных экспериментов.

Общая характеристика работы.

Диссертация Прокипа Владислава Эдвардовича написана на актуальную тему хорошим и ясным научным языком, подробно описаны все использованные методики, логически последовательна, что облегчает ее восприятие. Работа изложена на 130 страницах, включает в себя 70 рисунков, 2 таблицы и список литературы из 165 ссылок. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Во введении автором обосновывается актуальность выбранной темы, формулируются цель и задачи исследования, новизна, практическая значимость и выносимые на защиту положения.

В первой главе диссертации представлен анализ литературных данных, посвященных основным методам и подходам по получению германатов металлов. Приведена сводная информация по их структуре, свойствам и практическому применению. Литературный обзор дает достаточно полное представление о текущей ситуации, связанной с химией гафния и его соединениями (в частности, германатами), их универсальности для различных отраслей науки и техники. В то же время, в данной области исследования отмечены имеющиеся «пробелы», включающие как малочисленность данных по их свойствам, так и методам получения тонких пленок на их основе. Изложенный литературный обзор достаточно последователен и иллюстрирует важность изучаемых объектов с фундаментальной и прикладной точки зрения.

Во второй главе автором описаны синтез исследуемых материалов и экспериментальные практически значимые методики, используемые в данной работе. Представленный материал демонстрирует высокий экспериментальный уровень проведения исследований, выполненных с использованием современных физико-химических методов. Основные результаты исследования представлены в третьей, четвертой и пятой главах.

В третьей главе обсуждаются основные закономерности синтеза порошков германатов гафния, на основе прямого взаимодействия диоксидов гафния и германия, взаимодействия смесей диоксидов, прошедших предварительную механохимическую обработку, а также при помощи метода соосаждения гидратированных диоксидов. Проведено большое и всестороннее исследование продуктов взаимодействия с точки зрения морфологии, элементного и фазового состава. На основании полученных экспериментальных данных качественного и количественного РФА, КР спектроскопии, СЭМ и ПЭМ анализа предложен механизм образования германатов гафния при прямом взаимодействии исходных диоксидов. Сделаны основные заключения касательно влияния механохимической обработки на взаимодействие диоксидов гафния и германия.

В четвертой главе приводятся результаты исследования термических и люминесцентных свойств германата состава HfGeO_4 . Установлено, что данное соединение термически стабильно до температур 1800°C , после чего происходит его разложение с образованием твердого диоксида гафния и выделением оксида германия в газовую фазу. В данном разделе также приводятся предварительные данные по зависимости характера рентгено- и фотолюминесцентных свойств германатов гафния от методик синтеза. Таким образом, в конце четвертой главы просматривается некоторый «задел» на будущие исследования германатов гафния с точки зрения оптических свойств.

Исследование влияния тонких покрытий из германата гафния на различные свойства модифицированных SiC волокон и на характер взаимодействия волокно/матрица в модельных SiC/SiC композитах отображено **в заключительной пятой главе**. Установлены основные

закономерности формирования покрытий на волокнах, исследована морфология и фазовый состав, изучены механические свойства модифицированных волокон. Показано, что введение в композит разработанных интерфейсных покрытий приводит к существенному снижению прочности связи между его компонентами и изменению характера разрушения материала. Данные результаты были получены с использованием прецизионного оборудования, такого как твердомер Виккерса DuraScan и механический комплекс Instron, что, таким образом, не вызывает сомнения в их достоверности.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключение обоснованы. Работа базируется на достаточном числе экспериментальных данных, четко систематизирована и хорошо оформлена. По каждой главе сделаны выводы. Автореферат и публикации правильно и полностью отражают основное содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в рецензируемых российских и международных научных журналах, количество публикаций соответствует требованиям, установленным ВАК.

Вместе с тем, в процессе ознакомления с диссертационной работой возникли **следующие замечания:**

1. При рассмотрении реакции взаимодействия оксидов гафния и германия (стр. 61) автор приводит только качественные соображения, не делая никаких количественных выводов, хотя можно было бы оценить константу скорости и константу диффузии для обоснованного вывода о нахождении в диффузионной или кинетической области.

2. Оптические свойства германатов гафния приводятся только для керамического способа получения. Было бы полезно привести эти характеристики для золь-гель метода. Автор наблюдает фотолюминесценцию голубого цвета, но ничего не говорит о том, связано ли это с объемным материалом или с размером наночастиц.

3. Графики, показывающие интенсивность свечения для разных составов, построены в относительных единицах, что делает невозможным их сравнение друг с другом.

4. В работе несколько раз упоминается иммобилизация биоорганических молекул, но не поясняется, что конкретно скрывается за этими словами.

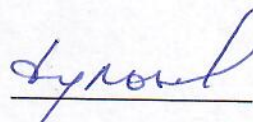
Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы Прокипа В.Э., а некоторые из них носят рекомендательный характер.

В целом, следует отметить, что диссертация является законченной научно-квалифицированной работой, которая по актуальности, новизне, своему объему, а также практической ценности удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на

соискание степени кандидата химических наук (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Дульцев Федор Николаевич
Доктор химических наук,
Ведущий научный сотрудник
Лаборатории физики наноразмерных
электронных систем
ФГБУН Институт физики полупроводников
им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН


 Дульцев Ф.Н.

630090, г. Новосибирск,
Проспект Акад. Лаврентьева, 13
Тел. +7 (383) 330-67-33, email: fdultsev@isp.nsc.ru

Подпись Ф.Н. Дульцева заверяю,

Ученый секретарь Института физики полупроводников
им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН
кандидат физико-математических наук
Аржанникова София Андреевна



 Аржанникова С.А.