

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Беленькой Ирины Викторовны "ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; 0 \leq x \leq 0.1$ ) ПЕРОВСКИТАХ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Беленькой Ирины Викторовны посвящена исследованию фазовых переходов в оксидах со смешанной проводимостью  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  и строения этих фаз.

**Актуальность темы** исследования очевидна и не вызывает сомнений, так как исследуемые оксидные фазы являются перспективными материалами для создания кислород-проницаемых мембран, селективных сорбентов и электродных материалов для твердотельных топливных элементов. Для увеличения стабильности  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода,  $p\text{O}_2$ , содержащей  $\text{CO}_2$  и подавления нежелательных фазовых превращений при сохранении или даже увеличении величины кислородного потока необходимо допирование этих фаз высокозарядными катионами  $\text{M}^{5+}$  (Nb, Ta). Однако в литературе отсутствуют систематические данные о влиянии таких допантов на функциональные свойства  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

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

Актуальность подтверждается и тем, что работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и выполнена в рамках Интеграционной программы Сибирского отделения РАН и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

**Научная ценность и новизна работы** заключается в следующем:

– Впервые показано, что фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» в  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  со смешанной кислород-электронной проводимостью является сегнетоэластичным.

– Впервые для  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  исследована динамика фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в изостехиометрическом режиме. Обнаружено, что фазовый переход протекает с образованием промежуточной тетрагональной фазы Т, ранее неизвестной в литературе.

– Впервые построены диаграммы “ $3-\delta-pO_2-T$ ” для соединений  $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$  ( $x=0.02; 0.05$ ), имеющие фундаментальное значение.

– Впервые изучено и описано строение высокотемпературной кубической фазы перовскита в  $SrCo_{0.77}Fe_{0.2}Ta_{0.03}O_{2.5\pm\delta}$ .

– Впервые показано, что композиционный беспорядок в низкотемпературной фазе  $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}MxO_{2.5\pm\delta}$  ( $M=Nb, Ta; 0\leq x\leq 0.1$ ), вызванный либо допированием высокозарядными катионами ( $Nb, Ta$ ), либо отклонением содержания кислорода от значения  $3-\delta = 2.5$  сопровождается формированием  $90^\circ$  наноразмерных доменов со структурой браунмиллерита.

– Впервые в результате сравнительного анализа структурно-фазового поведения оксидов, обладающих смешанной проводимостью (СКЭП), с сегнетоэлектрическими релаксорами предложена классификация сегнетоэластиков со СКЭП.

**Практическая ценность работы** определяется тем, что:

– построены “ $3-\delta-pO_2-T$ ” диаграммы для исследованных оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью, являющиеся критически важными для практического использования функциональных материалов на основе этих соединений;

– разработаны научные основы стратегии регулирования функциональных свойств оксидов со смешанной проводимостью путем допирования высокозарядными катионами;

– показано, что нестехиометрический оксид  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  обладает сегнетоэластичными свойствами, что открывает возможности использования материалов на его основе в новых типах устройств.

**Достоверность работы** подтверждается привлечением современных физико-химических методов исследования в сочетании с современным оборудованием: рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance, оснащенный энергодисперсионным детектором Sol-X, высокоскоростным детектором Lynx Eye и высокотемпературной рентгеновской камерой НТК-1200; просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения JEM-2010. Достоверность полученных результатов подтверждается также их хорошей воспроизводимостью и самосогласованностью.

### Анализ основных результатов и выводов

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Она изложена на 150 страницах и содержит 73 рисунка, 10 таблиц и список литературы из 147 ссылок.

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи исследования, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных о фазовых превращениях, структуре и строении перовскитоподобных ферритов и кобальтитов стронция, транспортных свойствах этих соединений. Рассматриваются фазовые превращения в сегнетоэластиках, сегнетоэлектриках и сегнетоэлектрических релаксорах на основе перовскитоподобных оксидов, а также влияние доменной структуры сегнетоэластиков на функциональные свойства перовскитоподобных оксидов. Весь литературный обзор изложен логично, последовательно и иллюстрирует важность темы исследования.

Во второй главе диссертации описаны экспериментальные методы исследования, исходные материалы и их характеристики, методики подготовки образцов. Представленный материал демонстрирует высокий экспериментальный уровень проведения исследований, выполненных с использованием современных физико-химических методов. Экспериментальные результаты должным образом обработаны с использованием передового программного обеспечения и критически осмыслены.

Основные результаты исследования изложены в третьей, четвертой, и пятой главе диссертации.

В третьей главе приведены результаты исследований сегнетоэластичной природы фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» в СКЭП оксиде  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ . В результате теоретико-группового анализа определены возможные ориентации 6 типов доменов, образование которых возможно в результате фазового перехода из высокотемпературной фазы кубического перовскита (P1) в низкотемпературную фазу ромбического браунмиллерита (BM). Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что переход сопровождается образованием ламелей, являющихся двойниками со структурой браунмиллерита, что согласуется с данными теоретико-группового анализа. Показано, что фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» протекает в два этапа  $\text{P1} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{BM}$  с образованием промежуточной тетрагональной фазы T, ранее неизвестной в литературе.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследования влияния частичного замещения ионов кобальта в  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$  высокозарядными сегнетоактивными катионами Nb и Ta, создающими зарядовый и композиционный беспорядок в кристаллической решетке, на динамику фазового перехода «перовскит-браунмиллерит», строение высокотемпературных и низкотемпературных фаз состава  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  (M=Nb, Ta;  $0 \leq x \leq 0.1$ ). На основании полученных данных выдвигается гипотеза о том, что высокотемпературные фазы T и P1 (вблизи фазового перехода) находятся в эргодическом состоянии, т.е. содержат динамические наноразмерные домены со структурой браунмиллерита. Строение низкотемпературных фаз интерпретируется посредством формирования наноразмерных  $90^\circ$  доменов со структурой браунмиллерита, что подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии.

В пятой главе приводятся и обсуждаются результаты исследования влияния композиционного и зарядового беспорядка в кристаллической решетке  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ , возникающего при отклонении содержания кислорода от  $3-\delta=2.5$ , на структурно-фазовое поведение этих перовскитов. Демонстрируется, что при содержании кислорода  $2.5+x < 3-\delta < 2.7+x$  оксиды  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) находятся в микрогетерогенной двухфазной области (кубический перовскит + браунмиллерит).

Устанавливается, что понижение содержание кислорода  $3-\delta < 2.5+x$  приводит к формированию нанодоменов со структурой браунмиллерита и распределением избыточных кислородных вакансий по границам доменов. Наличие браунмиллеритных доменов в  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ;  $3-\delta < 2.5+x$ ) подтверждается данными Мессбауэровской спектроскопии.

В выводах и заключении просуммированы главные результаты работы.

Объем и качество экспериментальных исследований, выполненных в работе, отвечают самым высоким стандартам и соответствуют мировому уровню. Работа отличается высокой систематичностью подхода, а уровень осмысления и обобщения результатов соответствует всем необходимым требованиям. Не вызывает сомнения, что данная работа является ценным вкладом в химию твердых оксидных материалов, способствуя ее существенному прогрессу. Работа отлично структурирована и очень аккуратно оформлена. Тем не менее, при знакомстве с ней возникли следующие вопросы и замечания.

1. На стр.18 в последнем абзаце утверждается, что область гомогенности (по всей видимости, речь идет об области гомогенности по кислороду) браунмиллерита в системе  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ограничена степенью окисления железа  $\text{Fe}^{3+}$  и составляет 0.01. Утверждение явно нуждается в уточнение, так как известно, что железо в перовскитоподобных фазах участвует в реакции диспропорционирования, поэтому степень +2 для него исключена необоснованно.
2. На стр. 48 утверждается: «Аналогия (сегнетоэластиков) с сегнетоэлектриками и ферромагнетиками оказывается здесь бессильной». На стр. 52 утверждается обратное: «В связи с близкой природой явлений сегнетоэлектричества и сегнетоэластичности...». Это противоречие нуждается в комментарии.
3. В уравнении (2.1) на стр. 58. нет материального баланса – отсутствует в левой части кобальт и присутствуют неправильные коэффициенты.
4. Определяемая по уравнению (2.8) на стр. 61 величина  $n$  лишена физического смысла, как количество перенесенного заряда, так как это безразмерная величина, а, как известно, количество электричества выражается в кулонах или других единицах количества электричества.
5. При интерпретации результатов полнопрофильного анализа в работе, как правило, опускается сравнение вычисленных и экспериментальных профилей (см. стр. 82, 91– 93, 95, 116), что затрудняет ее восприятие.
6. На рис. 41 отмечается присутствие примеси оксида кобальта, но при этом в тексте никак не обсуждается причина его появления. Кроме этого, вставка на этом рисунке содержит один пик без маркера  $hkl$ . Соответствует ли он некоей примеси, не обсуждаемой в тексте?
7. На рис. 49 и 50 (стр. 95) приводятся отличающиеся рентгенограммы, но при этом они интерпретируются автором, как относящиеся к одной и той же фазе Т!
8. Автор в работе порой пользуется неоднозначной терминологией. Так неоднократно используется без разъяснений понятие «композиционный беспорядок», на стр. 125 применяется термин «пересыщение твердого раствора» безотносительного какого-либо компонента или на стр. 130 утверждается, что фаза  $P_2$  представляет собой «микрөгетерогенный раствор».

Заданные вопросы и высказанные замечания носят частный характер и не влияют на главные теоретические и практические результаты, а также выводы диссертации.

Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, а ее основные результаты представлены в 18 публикациях, в том числе 3 статьях в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и 15 тезисах докладов на всероссийских и престижных международных конференциях.

Диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование на актуальную тематику, выполненное на современном уровне, результаты которого достоверны и которое соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По актуальности тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики работа "ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}; 0 \leq x \leq 0.1$ ) ПЕРОВСКИТАХ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ" удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Беленькая Ирина Викторовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук,  
профессор кафедры физической химии  
Института естественных наук  
Уральского федерального  
университета имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина

620000 г. Екатеринбург, пр. Ленина 51  
e-mail: andrey.zuev@urfu.ru  
тел.: +7 (343) 251-79-27

11 декабря 2014 г.

  
  
Зуев Андрей Юрьевич  
