

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Харитоновой Елены Петровны "Фазообразование, полиморфизм и свойства кислородпроводящих молибдатов и вольфраматов со структурой, близкой к флюоритовой", представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Создание новых высокоэффективных кислородпроводящих материалов, перспективных для различных применений, относится к основным тенденциям развития современной физики и химии твердого тела. Однако, количество известных структурных типов соединений, с высокой кислородной проводимостью все еще невелико, и их свойства исследованы слабо. Таким образом, тема диссертации Харитоновой Е.П., целью которой является поиск и исследование новых соединений с высокой проводимостью по кислороду на основе молибдатов и вольфраматов со структурой, близкой к флюоритовой, установление взаимосвязей между их составом, структурой, полиморфизмом и физическими свойствами является актуальной.

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, изложена на 343 страницах машинописного текста, включает 240 рисунков, 30 таблиц, библиографию из 347 наименований и список публикаций автора по теме работы.

Работа представляет собой комплексное систематическое исследование, основные задачи которого включают получение и исследования особенностей синтеза, фазообразования, структуры и проводящих свойств флюоритоподобных оксидов с кислородной проводимостью. Сформулированные цель и задачи работы отвечают критериям новизны, важны для понимания механизмов улучшения характеристик оксидов с высокой проводимостью по кислороду и способствуют созданию новых функциональных материалов.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цель и задачи, перечислены объекты исследования, научная новизна и практическая значимость основных результатов и выводов, описаны основные научные положения, выносимые на защиту, апробация результатов работы, личный вклад автора и структура работы.

В первой главе (литературном обзоре) представлены известные данные о структуре и свойствах кристаллических материалов, относящихся к исследуемым семействам, принадлежащим к структурным типам  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и семейству фаз Ауривиллиуса. Отмечено, что полиморфизм, структура и термическая стабильность некоторых соединений исследованы слабо.

Во второй главе описаны особенности получения керамических образцов твердофазным синтезом и выращивания монокристаллов методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В работе изучено более 500 висмутсодержащих молибдатов и вольфраматов в 27 двойных и 10 тройных системах. Образцы исследованы с использованием комплекса физико-химических методов исследований: рентгеновского фазового анализа, гониометрии, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, оптической микроскопии, дилатометрии, импедансной спектроскопии.

Третья глава посвящена исследованию соединений в тройных системах  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  и  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) со структурой  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  со сложной последовательностью фазовых переходов. Высокотемпературная фаза  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  имеет кубическую структуру типа флюорита и проявляет высокую кислородную проводимость порядка  $0.1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при  $730^\circ\text{C}$  за счет собственных вакансий кислорода в структуре.

В исследовании Харитоновой Е.П. проблема термической стабильности кубической фазы  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  решена путем допирования одновременно двумя

различными катионами. В результате было обнаружено, что при допировании оксида висмута лантаноидами и молибденом в системах образуются широкие области кристаллизации соединений с кубической структурой типа  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Большая часть этих соединений проявляет хорошую термическую стабильность. Помимо высокотемпературной флюоритовой кубической фазы в изученных тройных системах были также обнаружены тетрагональные, ромбоэдрические и моноклинные соединения. В результате исследований фазовых переходов, термической стабильности и проводимости этих соединений, обнаружена зависимость этих характеристик от содержания висмута в образцах. Установлено, что соединения на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , содержащие лантаноиды, проявляют способность к поглощению воды. Впервые обнаружено различное поведение проводимости таких образцов для соединений на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в сухой и влажной среде, что указывает на возможность протонной проводимости.

В четвертой главе представлены результаты исследования особенностей фазообразования, полиморфизма и проводимости смешаннослойных соединений в семействе фаз Ауривиллиуса, полученных методом твердофазного синтеза. Изучены поликристаллические образцы  $\text{Bi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-y}$  ( $\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$ ),  $\text{Bi}_2\text{Me}'_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$  ( $\text{Me}' = \text{W}, \text{Mo}, \text{Ge}$ ),  $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3-x}\text{Me}_x\text{W}_3\text{O}_{30-y}$  ( $\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$ ),  $\text{Bi}_7\text{Ti}^4\text{NbO}_{21}$ ,  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$ ,  $\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ,  $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$ ,  $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  и  $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ . Выявлены две системы, в которых образуются непрерывные твердые растворы ( $\text{Bi}_{21-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-y}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ge}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{6-y}$ ). Показано, что полиморфизм смешаннослойных фаз Ауривиллиуса  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_{2+}(\text{M}_{m-1}\text{R}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{M}'_{n-1}\text{R}'_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  ( $m$  не равно  $n$ ) зависит от соотношения  $m, n$ . Обратимый сегнетоэлектрический фазовый переход обнаружен только для соединений  $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$  ( $m = 1, n = 2$ ) и  $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  ( $m = 3, n = 4$ ), а у соединений  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_{21}$  ( $m = 2, n = 3$ ) и  $\text{Sr}(\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$  ( $m = 2, n = 3$ ) наблюдали два фазовых перехода. Максимальная проводимость по кислороду обнаружена только у соединения

$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$  ( $m = 1$ ,  $n = 2$ ) с наименьшей толщиной перовскитоподобных слоев.

В работе уточнен полиморфизм однослойных фаз Ауривиллиуса  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , исследованы полиморфизм и свойств допированных составов. Впервые показано, что в области высоких температур вольфрамат висмута  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  испытывает два фазовых перехода - сегнетоэлектрический и реконструктивный. Показано, что допирование катионами  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  приводит к исчезновению реконструктивного фазового перехода, приводит к возникновению дополнительных кислородных вакансий и повышению кислородной проводимости  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  до значений  $0.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $800^\circ\text{C}$ . Также показано, что для однослойной фазы Ауривиллиуса  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  существуют непрерывные твердые растворы в системах  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5} - \text{Bi}_2\text{GeO}_4$ , в которых октаэдры  $\text{VO}_6$  замещают тетраэдры  $\text{GeO}_4$ , а с соединениями  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  ванадат висмута не образует широкой области твердых растворов. Исследование ряда смешаннослойных соединений со структурой Ауривиллиуса позволило обнаружить высокую проводимость фазы  $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$  с примесями In и Ga.

В пятой главе рассмотрены соединения семейства  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$ ) с кубической флюоритоподобной структурой. Изучены беспримесные и допированные соединения с  $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ , синтезированные в атмосфере воздуха. Установлено, что особенностью структуры  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  является возможность взаимного замещения неодима и молибдена, вследствие чего реальный состав описывается формулой  $(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$ , где  $x = 0.43 - 0.47$  для  $\text{Ln} = \text{Nd}$ , и  $x = 0.45 - 0.47$  для  $\text{Ln} = \text{Pr}$ . Состав  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  характеризуется идеальной бездефектной элементарной ячейкой. Показано, что соединения  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ) являются термически стабильными и не испытывают фазовых переходов вплоть до высоких температур, что открывает возможности для их практических применений. Показано, что соединения  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  обладают кислородной проводимостью интерстиционного типа, при которой кислород перемещается по полостям структуры, а не по

вакансиям, Гетеровалентное допирование приводит к образованию широких областей твердых растворов на основе  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ , но не приводит к увеличению проводимости, из-за уменьшения количества интерстиционного кислорода. Опустошенные полости структуры допированных соединений могут быть заполнены водой, что приводит к появлению гигроскопических свойств в отличие от беспримесных соединений.

В шестой главе представлены результаты исследования соединений на основе  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . В структуре  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  присутствуют собственные вакансии по кислороду, что обуславливает высокую кислородную проводимость высокотемпературной кубической фазы, а также сложный полиморфизм и термическую нестабильность соединений. Обнаружены широкие области кристаллизации соединений со структурой  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в тройных системах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Впервые получены монокристаллы и исследованы полиморфизм и проводимость соединения  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , изоструктурного  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Обнаружено, что даже небольшая (порядка 3-7%) добавка катионов вольфрама приводит к стабилизации структуры  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Показано, что соединения  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  при комнатной температуре являются моноклинными. Фазовый переход между моноклинной и высокотемпературной кубической фазой является обратимым фазовым переходом первого рода. Допирование  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  приводит к стабилизации кубической фазы при комнатной температуре, однако, низкотемпературная кубическая фаза молибдата лантана отличается от высокотемпературной кубической фазы по структуре и механизму проводимости. Фазовый переход между этими двумя кубическими фазами является обратимым фазовым переходом первого рода, и в большинстве допированных соединений на основе  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  сопровождается изменением механизма проводимости: от закона Аррениуса в низкотемпературной области до закона Фогеля-Таммана-Фулчера в области температур выше  $440^\circ\text{C}$ .

В заключении подведены общие итоги исследования, сформулированы основные выводы и результаты работы.

Выводы, сделанные в диссертационной работе и положения, выносимые на защиту, хорошо обоснованны и достоверными. Полученные в диссертации результаты являются новыми и оригинальными. Большинство полученных в данной работе соединений, были синтезированы и исследованы впервые. Согласованность и хорошая воспроизводимость результатов, полученных разными методами, обеспечивает высокую степень их достоверности.

Результаты диссертационного исследования в полной мере отражены статьях, опубликованных в журналах, входящих в основные базы данных RSCI, Web of Science и Scopus, и были представлены автором на многочисленных международных и российских конференциях.

По содержанию и оформлению диссертации и автореферата можно сделать ряд замечаний.

1. В диссертации не обсуждается валентность катионов ванадия, вольфрама, молибдена, ниобия, титана и сурьмы в исследуемых соединениях. Изменение валентности этих катионов может изменять число собственных вакансий по кислороду и оказывать влияние на проводимость исследуемых в работе соединений.
2. В диссертации приведено 20 ссылок на работы автора за 2021-2011 гг., а в автореферате 38 ссылок за 2021-2005 гг.
3. В диссертации в списке цитируемой литературы приведено 347 библиографических ссылок, а в автореферате – 60.
4. В диссертации и автореферате по разному приведены формулы исследуемых в работе составов.
5. В работе имеются орфографические ошибки.
6. В автореферате среди задач работы указано исследование фазообразования и синтез допированных соединений составов  $La_{2-2x}Me_{2x}Mo_2O_9$  ( $Me = Bi, Ca, Ba, Na, K, Rb, Cs$ ) и  $La_2Mo_{2-2x}Me_{2x}O_9$  ( $Me = W, V, Sb, Nb, Zn$ ). Однако в тексте диссертации эти данные приведены не для всех составов.

7. В главе 6 сделан вывод, что системе  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Nd}_2\text{W}_2\text{O}_9$  получены соединения со структурой  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , не содержащие лантан, но не указана причина этого.

8. Сегнетоэлектрические свойства отдельных составов не подтверждаются экспериментальными данными.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов диссертационной работы и не снижают ее общую высокую оценку.

В целом указанные замечания и отмеченные неточности не снижают положительную оценку диссертации Харитоновой Е.П., являющейся научной квалификационной работой, в которой содержится решение задач, имеющих важное значение для физики конденсированного состояния и для производства материалов и приборов электронной техники.

Заключение. Диссертация Харитоновой Е.П. представляет собой цельное и законченное научное исследование, выполненное и изложенное на высоком профессиональном научно-техническом уровне. Научные положения, выносимые на защиту, и выводы работы представляются хорошо обоснованными, их достоверность и новизна не вызывают сомнения. Автореферат диссертации и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, РИНЦ, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности.

Результаты работы доложены на многочисленных Всероссийских и Международных научных конференциях в 2011 – 2020 годах.

Диссертация Харитоновой Е.П. отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном

университете имени М.В. Ломоносова, оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Харитоновна Елена Петровна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук», лаборатория функциональных нанокompозитов

(подпись)

Политова Екатерина Дмитриевна  
05.09.2024 г.

Контактные данные:

тел.: ; e-mail: [politova@nifhi.ru](mailto:politova@nifhi.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

Подпись главного научного сотрудника Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Политовой Е.Д. удостоверяю

Зам. ученого секретаря ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН

кандидат физико-математических наук Михалева Мария Геннадьевна

(подпись)

05.09.2024 г.

Телефон: +7(495) 939-72-09

e mail: [mlarichev@chph.ras.ru](mailto:mlarichev@chph.ras.ru)