

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Тябликова Олега Александровича «Новый гомологический ряд анион-дефицитных перовскитов $A_nB_nO_{3n-2}$ со структурой кристаллографического сдвига», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – Неорганическая химия) и 02.00.21 – Химия твердого тела.

Диссертация состоит из введения (глава 1), обзора литературы (глава 2) и трех основных глав, посвященных методам, результатам исследований и обсуждению результатов. Завершают работу выводы, список литературы и приложение.

Во введении четко и ясно сформулирована цель работы – синтез новых перовскитоподобных анион-дефицитных соединений со структурой кристаллографического сдвига (КС), определение кристаллической структуры, структурных превращений и физико-химических свойств. Актуальность задачи убедительно мотивирована необходимостью получения соединений с заданными свойствами. Столь же четко сформулирован основной результат работы – открытие нового гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$, исследование структуры соединений ряда, закономерностей образования и свойств в зависимости от состава.

Литературный обзор (**Глава 2**) дает хорошее представление о многообразии способов формирования структурных семейств на основе перовскита. Эту главу вполне можно рекомендовать специалисту физико-химического профиля, желающему освежить в памяти и систематизировать сведения о соединениях со структурой, производной от перовскита, и одновременно получить информацию о современном состоянии исследований.

Плоскости кристаллографического сдвига (КС) впервые упоминаются в обзорной главе 2, раздел 2.2.2 (с.22), названной «Плоскости КС как способ упорядочения анионных вакансий». Возникает вопрос к названию раздела 2.2.2. Как явствует из рис. 8а, вакансии, обозначенные кружками, и так уже упорядочены. Сдвиг на $\frac{1}{2}[1-10]$ устраняет точечные дефекты, т.е. компенсирует вакансии, как сказано на той же странице, но не упорядочивает. Подпись к рис. 8 неинформативна. Чем различаются кружки и кресты на рис. 8b? Не показан вектор сдвига. Символ (120) в круглых скобках (с.23) всегда означает плоскость, но не вектор нормальный к ней.

Заключительная часть главы 2 посвящена постановке задачи настоящего исследования. Модельная структура, представленная на рис.8, получается действием КС на дефектную структуру типа $ReO_{3-\delta}$, которая, в отличие от перовскита ABO_3 не содержит А-катионов. Долгое время считалось, что электростатическое отталкивание между А-катионами препятствует формированию структур КС в анион-дефицитных перовскитах. Лишь в 2002 году появилось первое сообщение о фазе высокого давления $PbMnO_{2.75}$ со структурой КС. К моменту начала работы над диссертацией автор располагал сведениями о пяти структурах такого типа, в том числе о структурных аналогах $Pb_{1.33}Sr_{0.67}Fe_2O_5$ и $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ с плоскостями КС (-101) и сдвигом на $\frac{1}{2}[110]$ (индексы в решетке перовскита). Это слоистые структуры, в которых однотипные перовскитные блоки «толщиной» в два FeO_6 октаэдра разделены интерфейсами, отличными по структуре и составу от блока. Автор диссертационной работы предположил существование гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ с общей формулой КС (-101) $\frac{1}{2}[110]$ и толщинами

перовскитных блоков ($n-2$) октаэдра VO_6 . Две вышеупомянутые структуры могли бы стать членами нового ряда с $n=4$. Отправной точкой при выборе составов для синтеза послужило соединение $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$, в структуре которого катионы железа заселяют и октаэдры в слое перовскита, и пирамиды в интерфейсе.

В позициях А-катионов в интерфейсе обеих структур есть катионы свинца с неподеленной электронной парой, а в позициях А-катионов перовскитного слоя есть катионы ЩЗЭ. На этих двух примерах было показано, как утверждает автор, конкретизируя постановку задачи, что ЩЗЭ катионы необходимы для формирования плоскостей КС (-101), а катионы с неподеленной электронной парой необходимы для формирования интерфейса. Достаточно ли двух случаев, чтобы утверждать необходимость уже на этапе постановки задачи?

Экспериментальная часть (**Глава 3**) производит сильное впечатление благодаря многообразию представленных методов исследования на самом современном оборудовании, подробный перечень которого потребовал бы немало места. Достаточно упомянуть камеры Гинье, три порошковых рентгеновских дифрактометра, один из них на синхротронном излучении (Гренобль, Франция), порошковый нейтронный дифрактометр (Швейцария), сканирующий и просвечивающий электронные микроскопы последнего поколения (Антверпен, Бельгия), спектрометр для Мессбауеровской спектроскопии, магнетометр для магнитных измерений. Следует подчеркнуть, что синтез всех кристаллов, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ и расшифровка всех семи представленных в работе новых структур КС выполнены лично автором. Эксперименты с использованием электронной микроскопии частично выполнены автором. Данные всех экспериментов им были обработаны и проанализированы. Высокий уровень экспериментальных навыков соискателя не вызывает никаких сомнений.

Глава 4 представляет результаты синтеза кристаллов – членов нового гомологического ряда, и результаты структурного анализа синтезированных кристаллов по данным порошковой дифракции на рентгеновском и нейтронном излучении.

Раздел 4.1 посвящен соединениям с общей формулой $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$, $n=4$.

Отправной точкой для модификации состава послужило соединение $\text{Pb}_{1.08}\text{Ba}_{0.92}\text{Fe}_2\text{O}_5$, как отмечалось выше. Судя по таблицам 3П, 4П в Приложении, автором проделана большая экспериментальная работа по синтезу соединений состава $\text{PbBaV}'\text{VO}_5$ (V' -катионы в интерфейсе, V -катионы в перовскитном слое) в которых V' , V или оба отличны от Fe ($\text{V}'=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Fe}$; $\text{V}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Sc}$). Из девяти опытов со смесями разного состава, восемь завершились синтезом многофазных кристаллов, лишь один PbBaFeCoO_5 был практически однофазным, с малой примесью (5-7%) BaPbO_3 . Электронная микроскопия высокого разрешения подтвердила принадлежность фазы к ряду $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$, $n=4$. Параметры элементарной ячейки, установленные по данным порошковой рентгеновской дифракции, также подтвердили этот факт. Диссертант объяснил причину, не позволившую довести анализ структуры до конца и разместить катионы по позициям. По данным электронной дифракции, кристаллы PbBaFeCoO_5 состоят из моноклинных и ромбических доменов, с разным чередованием пирамидальных цепочек. Суперпозиция доменов размывает дифракционную картину, не позволяя достоверно разделить катионы по сортам.

В разделе 4.2 представлены результаты исследований нескольких впервые синтезированных изоструктурных соединений с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$, $n=5$, полученных добавлением третьего слоя из FeO_6 октаэдров к перовскитному блоку.

Замечу, что в этом и других разделах изредка встречаются терминологические небрежности и неудачные обороты. Например:

С. 57. «...параллельно направлению 001 обратной решетки...» > параллельно оси c^* обратной решетки.

С. 63. «...смещение катиона из центра (?) занимаемой позиции...» > из центра полости, у позиции нет центра.

С. 40 «...замещения могут представлять интерес с точки зрения свойств...» - у свойств нет точки зрения.

С. 10 (лит. обзор) «... соединения ABO_2 можно рассматривать как *крайнюю степень восстановления исходной структуры перовскита* ABO_3 (курсив мой), так как дальнейшее восстановление нарушает связность полиэдров...». Восстановление электронных оболочек атомов, но не структуры.

Список подобных казусов можно было расширить, но вряд ли есть необходимость перегружать ими отзыв, так как автор, судя по всему, правильно представляет суть дела, а неудачные выражения и опечатки легко устраняются редакторской правкой.

Синтез гомологов ($n=5$) с РЗЭ А-катионами La^{3+} , Nd^{3+} в перовскитном блоке не увенчался успехом, но другое направление поиска оказалось более результативным. Была поставлена задача частичного замещения магнитных катионов железа немагнитными катионами, что позволило бы создать квазиодномерную или двумерную магнитную структуру. Из трех соединений $(Pb,Bi)_3Ba_2Fe_4MO_{13}$, $M=Sc, Ti, In$, первые два удалось синтезировать. По результатам исследований, центральный слой перовскитового блока в соединении $Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$ обогащен В-катионами титана. Во втором соединении $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ отношение $Fe : Sc \cong 2:1$ во всех слоях блока. Автором предложена и другая модель, в которой катионы скандия полностью заселяют центральный слой, а катионы железа два крайних слоя, но выбор склонился к первой модели, подтвержденной анализом контраста STEM изображения.

В следующем цикле синтезов преследовалась та же цель создания квазиодномерной магнитной структуры, но доля замещающих железо немагнитных ионов в составе была увеличена: $(Pb,Bi)_3Ba_2Fe_2M_3O_{13}$, $M=Sc, Ti, Mg$. Синтезы с магнием в составе не дали искомой фазы. Образцы других составов удалось синтезировать (восемь составов, согласно Табл. 5П) твердофазным синтезом. Все они содержали примеси, обусловленные спецификой синтеза. Хотя их количества охарактеризованы как незначительные, автор предпочел цитратный метод синтеза, давший однофазный образец $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$, результаты исследований которого представлены подробно. Как установлено разными методами, катионы Fe^{3+} расположены в интерфейсе, тогда как катионы Ti^{4+} и Sc^{3+} занимают позиции исключительно в перовскитном блоке. Таким образом, поставленную задачу замещения ионов железа немагнитными ионами следует полагать выполненной для этой группы гомологов.

В следующем разделе четвертой главы представлены два соединения из группы гомологов $A_nB_nO_{3n-2}$ ($n=6$), полученные твердофазным синтезом. Их составы смоделированы для синтеза в предположении, что перовскитовый блок исходной структуры $Pb_{1.08}Ba_{0.92}Fe_2O_5$ дополнен двумя слоями состава либо $BiFeO_3$, либо $PbTiO_3$. Составы реальных образцов $Pb_{1.5}Ba_{2.5}Bi_2Fe_6O_{16}$ и $Pb_{3.8}Bi_{0.2}Ba_2Fe_{4.2}Ti_{1.8}O_{16}$. Кристаллы изоструктурны и различаются катионным составом. Так, в первом образце все В-позиции заняты катионами железа, а во втором образце почти половина позиций Fe в перовскитном слое замещена титаном.

В заключительном разделе четвертой главы, измерения магнитных свойств соединений ряда $A_nB_nO_{3n-2}$ выполненные в рамках данной работы, проанализированы с опорой на предоставленную автору информацию о магнитных структурах соединений.

Глава 5 посвящена обсуждению результатов. Автор формулирует три утверждения на с.111, накладывающие ограничения на катионный состав. Рассмотрим утверждение №2.

«Полученные экспериментальные данные для соединений (*список*), а также литературные данные для (*список*), позволяют утверждать, что соединения $A_nB_nO_{3n-2}$ образуются только если:

...

2) позиции В-катионов в интерфейсах ... занимают 3d-катионы (Fe^{3+} , Mn^{3+} [123, 124], Co^{3+})».

Замечу, что в списках нет соединений с марганцем или кобальтом в составе, и структура $PbMnO_{2.75}$ [123] формально не принадлежит ряду $A_nB_nO_{3n-2}$. У нее другой количественный состав, другой механизм КС (704) $\frac{1}{2}$ [110] и параметры элементарной ячейки не подчиняются правилам для ряда, но почему-то она здесь указана. В то же время, вторая структура с марганцем $Pb_2Mn_2O_5$ [124] сформирована плоскостями КС (101)_p и формально относится к новому ряду ($n=4$), но почему-то не упомянута при постановке задачи на с.45. Хотелось бы получить разъяснения.

Вышеупомянутые три пункта декларируют сорта катионов в интерфейсе и перовскитном блоке, подходящие для формирования плоскости КС (101), характерной для рассматриваемого гомологического ряда. Как установлено, в интерфейсе на роль А-катионов подходят исключительно катионы с неподеленной электронной парой (Pb^{2+} , Bi^{3+}), а В-катионами могут быть 3d-катионы (Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+}). В А-позициях перовскитного блока кроме Pb^{2+} , Bi^{3+} всегда присутствует ЩЗЭ катион, обычно Ba^{2+} , иногда Sr^{2+} . Здесь не хватает четвертого пункта о В-катионах перовскитного блока. Означает ли это, что требования к ним менее жесткие?

Вопрос о В-катионах поднят чуть далее при обсуждении причин, по которым замещение Fe на другой (немагнитный) ион в перовскитном блоке возможно только в $A_nB_nO_{3n-2}$ с $n>4$. Вывод о том, что причина кроется в различии ионных радиусов В-катионов, и только более толстый блок способен компенсировать эти различия, представляется весьма существенным для синтеза кристаллов с измененной магнитной структурой. Другой важный вывод заключается в том, что магнитные свойства всех представителей ряда определяются составом перовскитного блока и практически не зависят от n .

Обсуждаются также тенденции в распределении А- и В-катионов по сортам в слоях перовскитного блока. Подмечено, что для В-катионов решающим фактором является принцип электронейтральности, а не их размер, тогда как А-катионы (Ba^{2+}) легче нарушают правило, чтобы сохранить координационное окружение. Отмечается еще одна особенность, характерная для всех членов ряда – существование двух температурных модификаций и структурный переход между ними. Симметрия структур зависит от четности или нечетности параметра n в обобщенной химической формуле.

Диссертация завершается основными выводами (**Глава 6**), правильно отражающими суть работы. Вызывает некоторое удивление тот факт, что вывод о возможности целенаправленного синтеза соединений с измененной магнитной структурой, добиваясь замены ионов железа в слое перовскитного блока на немагнитные ионы, не попал в список основных выводов. Эти результаты представляются весьма интересными.

Как явствует из вышесказанного, работа вызывает живой интерес и побуждает к дискуссиям, что свидетельствует об актуальности предмета исследований и новизне результатов. Автор работы О.А. Тябликов проявил себя самостоятельным, творческим и глубоким исследователем на всех этапах работы, от синтеза кристаллов и сложных экспериментов с ними до анализа и обобщения результатов. Представленная к защите диссертационная работа является законченным научным исследованием и заслуживает самой положительной оценки. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. По актуальности, важности, новизне полученных результатов, уровню и количеству публикаций диссертационная работа соответствует кодам специальностей 02.00.01, 02.00.21 и требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842, а ее автор Олег Александрович Тябликов заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела.

Ведущий научный сотрудник
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
119333, Москва, Ленинский проспект, 59
доктор физико-математических наук
E-mail: bolotina@ns.crys.ras.ru
Тел. +7(499)135-31-10
31.05.2017 г.

Болотина Надежда Борисовна



Подпись Болотиной Н.Б. удостоверяю
Ученый секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

К.ф.-м.н.

Ю.А. Дьякова



Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Тябликова Олега Александровича
«Новый гомологический ряд анион-дефицитных перовскитов $A_nB_nO_{3n-2}$
со структурой кристаллографического сдвига»

по специальностям

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.21 – химия твёрдого тела

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Фамилия, Имя, Отчество	Болотина Надежда Борисовна
Гражданство	РФ
Учёная степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена докторская)	Доктор физико-математических наук 01.04.18
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59. www.crys.ras.ru e-mail: office@crys.ras.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»;
Должность	Ведущий научный сотрудник
Публикации по специальностям 02.00.01 «неорганическая химия» и 02.00.21 – «химия твёрдого тела» по химическим наукам (4-5 публикаций за последние 5 лет, в том числе обязательно указание публикаций за последние 3 года)	
1) N. B. Bolotina , P. N. Gavryushkin, A. V. Korsakov, S. V. Rashchenko, Y. V. Seryotkin, A. V. Golovin, B. N. Moine, A. N. Zaitsev, K. D. Litasov. Incommensurately modulated twin structure of nyerereite $Na_{1.64}K_{0.36}Ca(CO_3)_2$ // Acta Cryst. B73. 2017. P. 276–284.	
2) A. P. Dudka, O. N. Khryrina, N. B. Bolotina , N. Yu. Shitsevalova, V. B. Filipov, N. E. Sluchanko. An exceptionally-high diffraction quality dodecaboride LuB_{12} : growth and single-crystal structure // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 692. P. 535–544	
3) Sobolev B.P., Sorokin N. I., Bolotina N. B. Nonstoichiometric Single Crystals $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ and $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M=Ca, Sr, Ba$; $R=Rare\ Earth\ Elements$) as Fluorine-ionic Conductive Solid Electrolytes // In: "Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials", Ed A. Tressaud, K. Poeppelmeier. Elsevier, USA, 2016. 532 Pages. Chapter 21. P.465-491.	
4) S. Volkov, R. Bubnova, N. Bolotina , M. Krzhizhanovskaya, O. Belousova and S. Filatov. Incommensurate modulation and thermal expansion of $Sr_3B_{2+x}Si_{1-x}O_{8-x/2}$ solid solutions // Acta Cryst. B. 2015. V. 71. No 5. P. 489-497.	
5) Н.В. Подберезская, Н.Б. Болотина , В.Ю. Комаров, М.Ю. Каменева, Л.П. Козеева, А.Н. Лавров, А.И. Смоленцев. Ромбические кристаллы $YBaCo_4O_{8.4}$ – результат насыщения кислородом гексагональных кристаллов $YBaCo_4O_7$ // Кристаллография. 2015. Т.60. №4. С. 538 – 546.	

Официальный оппонент

д.ф.-м.н.



Болотина Н.Б.

Верно

Учёный секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

к.ф.-м.н.



Дьякова Ю.А.