



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИФМ УрО РАН,
академик РАН

Н.В. Мушников

Н.В. Мушников

« 17 » февраля 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу **Политова Борис Вадимовича «Разработка и исследование перспективных материалов на основе молибдатов переходных металлов»**, представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.15 – химия твердого тела (физико-математические науки).

Диссертационная работа Политова Бориса Вадимовича представляет собой многостороннее экспериментальное и теоретическое исследование высокотемпературных электронных и транспортных свойств сложнооксидных молибдатов на основе $3d$ переходных металлов со структурой двойного перовскита.

Актуальность темы диссертации

В современном мире остро ощущается потребность в разработке и полномасштабном внедрении технологий производства, накопления и последующего потребления водорода. Для создания среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ ТОТЭ) с возможностью вступать в электрохимические реакции между молекулами H_2 и O_2 , необходимо апробировать как экспериментальные методы получения таких материалов, так и теоретические приближения для описания их электронной структуры и термодинамических характеристик. Одним из претендентов для СТ ТОТЭ являются соединения со структурой двойных перовскитов. Работа Политова Б.В. посвящена изучению причин и установлению закономерностей формирования высокотемпературных электротранспортных свойств сложнооксидных молибдатов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$, где M – переходный металл или магний. Системы такого типа широко исследуются во всём мире в настоящий момент, и данная диссертация безусловно является актуальной. В работе был использован современный глицерин-

нитратный метод синтеза оксидных материалов для получения исследуемых образцов, для определения структурных характеристик проводились рентгеновская дифрактометрия и рентгеноструктурный и рентгенофазный анализ. Кулонометрическое титрование позволило определить степень стехиометрии в данных кристаллах. Электронная структура, магнитные и термодинамические свойства были теоретически изучены с помощью первопринципных расчетов зонной структуры на основе теории функционала электронной плотности (DFT), которые используют в качестве входных параметров только данные о кристаллической структуре и химическом составе соединения. **Задачи** настоящей работы состояли в целенаправленном, систематическом изучении молибдатов с перовскитоподобной структурой. Также, в диссертационной работе Политова Б.В. сформулирована **актуальная цель** — установить взаимосвязь электронной структуры и термодинамических свойств в выбранной серии магнетиков и разработать правила получения систем $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ с необходимыми физическими свойствами.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа Политова Б.В. состоит из нескольких разделов: введения, основной части, содержащей 6 глав, а также заключения, списка литературы и приложения.

Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы. Показана научная новизна и научно-практическая значимость, перечислены выносимые на защиту положения. Также представлены сведения о структуре и объеме работы, публикациях и апробации.

В **первой главе** приведены ранее опубликованные результаты исследований кристаллической, магнитной, электронной и дефектной структуры молибдатов стронция с общей формулой $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$, где М – переходный металл или магний. Рассмотрены корреляции между высокотемпературными электротранспортными свойствами этих соединений и их химическим составом. Выявлены определенные противоречия в подходах к теоретической интерпретации физико-химических характеристик оксидов $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$.

Во **второй главе** сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

В **третьей главе** приведена информация об использованных в рамках диссертационной работы теоретических и экспериментальных методиках. Подробно рассмотрены использованные приближения для моделирования зонной структуры исследуемых двойных перовскитов, а также экспериментальный метод определения

кислородной нестехиометрии в оксидных материалах при высоких температурах.

Четвертая глава посвящена обсуждению особенностей зонной (электронной, магнитной) и кристаллической структур бездефектных молибдатов Sr_2MMoO_6 , где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ и Cu . Для моделирования соответствующих характеристик использован метод теории функционала электронной плотности, в качестве обменно-корреляционного функционала выбран GGA PBE. В ряде случаев использованы кулоновские поправки U_{eff} для более корректного описания межэлектронного взаимодействия внешних 3d-оболочек переходных элементов M (т.н. GGA + U приближение). По результатам расчетов показано, что оксиды Sr_2MMoO_6 с исходно кубической решеткой в результате структурной релаксации приобретают тетрагональную симметрию. При этом введение U_{eff} поправок позволяет количественно описать соответствующие параметры тетрагонального искажения, а также воспроизвести наблюдаемые в эксперименте длины связей “металл – кислород” для всего ряда исследуемых соединений. Также было установлено, что термодинамические особенности образования фазы двойного перовскита и индивидуальные термодинамические свойства (теплоемкость при постоянном давлении и модуль упругости) могут быть адекватно описаны с помощью GGA + U приближения.

Кроме того, в рамках четвертой главы были проведены расчеты зонной структуры стехиометричных по кислороду оксидов Sr_2MMoO_6 , где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ и Cu , с использованием GGA + U подхода. В результате было показано, что выбранная параметризация значений U_{eff} позволяет корректно воспроизвести особенности распределения электронных состояний на энергетической шкале для большинства исследованных соединений. Также диссертанту удалось сформулировать определенный критерий, определяющий природу и механизм проводимости конкретного материала. Так, было установлено, что для молибдатов с металлоподобной электронной структурой характерна локализация энергетических уровней 3d-электронов в глубине валентной зоны, тогда как в случае полупроводникового типа проводимости оксидов Sr_2MMoO_6 , в соответствующих спектрах электронных плотностей состояний наблюдаются широкие зоны переходных элементов M.

В **пятой главе** работы приведены сведения об особенностях образования атомарных дефектов кристаллической решетки и их влиянии на транспортные и термодинамические свойства молибдатов Sr_2MMoO_6 , где $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ и Ni . В рамках данной главы представлены как сугубо расчетные, так и

экспериментальные результаты. Отдельно следует упомянуть экспериментальные зависимости содержания кислорода от внешних условий, измеренные для ряда исследованных соединений. Также автор уделяет значительное внимание различным типам дефектов: в тексте диссертации приведены расчетные данные по соответствующим энтальпиям образования изолированных дефектов, представлены разумные оценки параметров взаимодействия их между собой. Кроме того, было показано влияние дефектов на зонную структуру исследуемых соединений. В частности, установлено, что введение кислородных вакансий в решетку оксидов Sr_2MMoO_6 в первом приближении можно рассматривать как донорное допирование, тогда как формирования антисайт дефектов может приводить к существенной перестройке энергетических зон вблизи уровня Ферми.

Полученные данные по энтальпиям дефектообразования были использованы автором для расчетов кислородной нестехиометрии молибдатов “из первых принципов” с помощью разработанной в рамках диссертационной работы статистико-термодинамической модели. Было показано, что использованные приближения позволяют адекватно описывать характерные особенности дефектной структуры двойных перовскитов Sr_2MMoO_6 . В заключение главы приведены оценки высокотемпературных транспортных свойств (ионной и электронной проводимости) молибдатов, которые также разумно согласуются с известными из литературы экспериментальными данными.

Шестая глава посвящена использованию развитых ранее представлений к оценке свойств твердых растворов на основе молибден-содержащих одинарных и двойных перовскитов. На примере оксидных систем $\text{SrMo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ и $\text{Sr}_{2-y}\text{A}_y\text{MnMoO}_{6-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$) продемонстрирована корректность предложенной методологии по оценке транспортных и термодинамических свойств молибдатов из первых принципов. Также обнаружена интересная особенность никель-содержащих твердых растворов: при образовании кислородных вакансий вблизи иона никеля происходят процессы локализации электронов. А именно, образуется узкий пик вакансионных состояний у дна зоны проводимости, что можно интерпретировать с точки зрения поляронной природы переноса заряда. Полученный вывод согласуются с экспериментальными данными по термактивированному характеру электронной проводимости оксида $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$.

Кроме того, в рамках шестой главы сформулирован ряд критериев целенаправленного дизайна новых молибден-содержащих электродных материалов с перовскитоподобной структурой. В частности, обозначена важность регулирования

концентрации антисайт дефектов в решетке молибдатов, необходимость учета структурных и термодинамических ограничений и, в том числе, отмечена целесообразность оценки степени локализации электронных уровней переходных элементов в глубине валентной зоны. С учетом приведенных выше соображений был предложен электродный материал для СТ ТОТЭ со структурой двойного перовскита и общей химической формулой $Sr_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}MoO_{6-\delta}$. Различными расчетными методами показана перспективность дальнейшего экспериментального изучения его высокотемпературных свойств.

В **общих выводах** сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе Политова Б.В.

Научная новизна основных результатов диссертационной работы

Впервые методами теории функционала плотности установлены наиболее стабильные модификации кристаллических структур бездефектных оксидов Sr_2MMoO_6 , где М – переходный металл. Показано, что электронная проводимость в рассматриваемых молибдатах определяется в первую очередь степенью локализации энергетических состояний 3d-электронов переходного элемента М. Впервые установлено, что основной вклад в зону проводимости вносят t_{2g} состояния электронов молибдена вне зависимости от химической природы металла М.

Впервые предложена математическая модель дефектной структуры молибдатов, учитывающая структурные ограничения на размещение кислородных вакансий в решетке и их взаимодействие между собой. Модель применена для расчетов кислородной нестехиометрии исследуемых соединений в пределе низкой активности кислорода с использованием рассчитанных методами теории функционала плотности энтальпий образований дефектов. Показано удовлетворительное согласие модельных представлений и экспериментальных результатов. На основании полученных данных выполнены расчеты электронной и кислород-ионной проводимости для широкого круга объектов.

Сформулированы критерии целенаправленной модификации катионного состава молибдатов для улучшения их электротранспортных свойств при повышенных температурах. В рамках разработанной концепции предложен новый электродный материал ($Sr_2Mn_{0.5}Fe_{0.5}MoO_{6-\delta}$) и показана перспективность его дальнейшего экспериментального изучения.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность сформулированных в работе Политова Б.В. выводов определяется значительным объемом полученных, согласованных и взаимодополняющих экспериментальных и теоретических данных. Кроме того, ряд ранее опубликованных в литературе результатов, касающихся особенностей химического состава, кристаллической структуры и функциональных характеристик молибдатов Sr_2MMoO_6 , прекрасно согласуются с выводами, сделанными в рамках диссертационной работы. Используемые в рамках работы программные пакеты (VASP, Vaspkit, Boltztrap2, Gibbs2, Fullprof), а также экспериментальные методы (кулонометрическое титрование, рентгеновская дифрактометрия) являются общепризнанными стандартами в области материаловедения и соответствуют текущему мировому уровню развития науки о кристаллических материалах.

Практическая и теоретическая значимость полученных результатов

Предложенное в работе систематическое объединение результатов первопринципных зонных расчетов высокотемпературных транспортных свойств с экспериментальными данными по равновесию атомарных дефектов и особенностям кристаллической структуры нестехиометричных соединений может быть использовано в образовательном процессе химических и физических специальностей высших учебных заведений; Полученные новые сведения о влиянии природы переходных 3d элементов на электронную зонную структуру молибдатов могут быть применены для дизайна функциональных материалов на основе сложных оксидов молибдена. Ряд экспериментальных результатов по зависимостям содержания кислорода от внешних условий является фундаментальными справочными данными.

Публикации и апробация работы

Основное содержание диссертационной работы Политова Б.В. опубликовано в 11 печатных работах, 5 из которых опубликованы в высокорейтинговых научных журналах, входящих в отечественные и международные системы цитирования, рекомендованных ВАК. Также результаты работы представлены лично автором на международных и всероссийских конференциях.

Замечания по диссертационной работе

По диссертации имеются замечания и вопросы, по которым хотелось бы получить разъяснение:

1. В тексте работы неоднократно фигурирует отождествление обменно-корреляционного функционала GGA с методом DFT + U, который в строгом смысле не является методом теории функционала плотности. Требуется пояснить данный момент.

2. Для ряда рассчитанных спектров плотности электронных состояний не указаны абсолютные значения по оси ординат.

3. Почему для моделирования d-состояний атомов молибдена автор не использовал параметр U_{eff} ?, а не параметры кулоновского одноузельного отталкивания U и хундовского внутриаомного обменного взаимодействия J_H по отдельности?

4. В диссертационной работе в третьем разделе главы 6 на рисунке 6.3.1 приведена зонная структура оксида $Sr_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}MoO_6$. Вызывает определенное недоумение расположение t_{2g} и e_g зон железа и марганца по энергетической шкале. Требуются некоторые объяснения наблюдаемой инверсии в расположении этих состояний.

5. На Рисунках 1.3.1, 1.5.1, 1.5.2, 1.5.3 подписи к осям выполнены на английском языке.

Приведенные замечания касаются скорее формы изложения, чем сути результатов работы, и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Политова Б.В. представляет собой законченное комплексное экспериментальное и теоретическое исследование, посвященное актуальной проблеме физики конденсированного состояния и выполненное на высоком научном уровне. Полученные в работе результаты обладают научной новизной и значимостью. Диссертация и автореферат написаны хорошим литературным языком, материал в диссертационной работе изложен понятно и грамотно, выводы логически вытекают из представленного материала. Работа представляет собой законченный труд и оформлена с соблюдением требований ВАК. Автореферат в полной мере отражает содержание и результаты диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Политова Б.В. «Разработка и исследование перспективных материалов на основе молибдатов переходных металлов» обладает внутренним единством структуры и полностью отвечает требованиям п. 9

Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Политов Борис Вадимович, несомненно **заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук** по специальности 1.4.15 – химия твердого тела (физико-математические науки).

Доклад по диссертационной работе Политова Б.В. заслушан и обсужден на заседании объединенного семинара лабораторий теории низкоразмерных спиновых систем, оптики металлов и рентгеновской спектроскопии ИФМ УрО РАН 20 декабря 2022 г., протокол №1.

Отзыв ведущей организации по диссертации Политова Бориса Вадимовича рассмотрен и одобрен Ученым советом ИФМ УрО РАН «15» февраля 2023 г., протокол № 3.

Отзыв подготовил:

Главный научный сотрудник,

зав. лабораторией теории низкоразмерных спиновых систем ИФМ УрО РАН,

д.ф.-м.н., член-корр. РАН

С.В. Стрельцов

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

тел: (343) 378-36-65, e-mail: streltsov@imp.uran.ru

Я, Стрельцов Сергей Владимирович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Стрельцова С.В. удостоверяю

Учёный секретарь ИФМ УрО РАН

к.ф.-м.н.



И.Ю. Арапова