

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Поповой Елены Алексеевны на тему: «Кристаллохимия и физические свойства минералов и синтетических соединений со структурой типа перовскита», представленную на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05. – Минералогия, кристаллография

Диссертация А. Е. Поповой посвящена актуальной проблеме получения новых природоподобных функциональных материалов – аналогов известных минералов. Для её решения использован хорошо зарекомендовавший себя приём: детальное исследование состава, кристаллической структуры и свойств природных прототипов – минералов группы перовскита – с целью разработки технологий синтеза их аналогов и использования в различных практических целях.

В первой главе работы показано, что соединения с кристаллической структурой перовскитового типа (BaTiO_3 , LiNbO_3 и др.), включая минералы одноимённой группы (перовскит CaTiO_3 , таусонит SrTiO_3 и лопарит $(\text{Na}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})\text{TiO}_3$), привлекают повышенное внимание исследователей вследствие наличия у значительного их числа выраженных сегнетоэлектрических свойств: при понижении температуры до точки Кюри в них происходит плавное (фазовый переход 2-рода) или скачкообразное (фазовый переход 1 рода) возрастание спонтанной поляризации, направленной против внешнего электрического поля, вследствие определенных изменений в кристаллической структуре (обычно меняется положение отдельных ионов). Поскольку спонтанной поляризацией можно управлять, изменяя напряжённость и направление внешнего поля, деформируя решётку или нагревая её, появляется возможность использования перовскитоподобных соединений в качестве пьезо- и пирозлектриков, конденсаторных, электрооптических и нелинейно-оптических материалов.

Во второй главе диссертации приведено описание изученных автором природных (уральский перовскит, мурунский таусонит и хибинский лопарит) и специально синтезированных в рамках подготовки диссертации перовскитоподобных соединений $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PCN) и $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (ВМТ). Природные образцы взяты из хорошо изученных коллекций и уже были подробно охарактеризованы в литературе. Поэтому, основное внимание уделено методике получения «перовскитов», осуществлённого автором методом полистадийного твёрдофазного синтеза при 1100–1350 °С.

В третьей главе обсуждаются результаты изучения диэлектрических свойств перовскита, лопарита и указанных синтетических соединений в температурном интервале 80–450 К. Показано, что в этом интервале перовскит и ВМТ не претерпевают структурных изменений и не проявляют сегнетоэлектрических свойств. Лопарит испытывает два сегнетоэлектрических перехода: при 157 и 220 К, – причём первый из них может быть уверенно отнесён к структурному фазовому переходу типа смещения первого рода (хотя величина спонтанной поляризации здесь существенно ниже таковой BaTiO_3). Нелинейное изменение спонтанной поляризации PCN при 250 К может быть обусловлено его переходом в сегнетоэлектрическое состояние по релаксационному механизму.

В четвёртой главе рассмотрены основные закономерности комбинационного рассеяния света в лопарите и синтезированных перовскитоподобных фазах, в сравнении с данными теоретико-группового анализа. Вопреки последним, спектры кубических PCN и ВМТ оказались поляризованными (подобно спектрам других кубических релаксорных сегнетоэлектриков) вследствие частичного разупорядочения их структуры. Анализ

поляризованных рамановских спектров лопарита, полученных в температурном интервале 50–300 К, подтвердил существование сегнетоэлектрических фазовых переходов при 157 и 220 К, которые проявляются в виде резкого изменения положения полос поглощения.

Пятая глава работы посвящена кристаллохимическим особенностям всех пяти рассматриваемых в ней соединений по данным их монокристалльного рентгеноструктурного анализа и порошковой нейтронографии. Исследования подтвердили принадлежность PCN и BMT кубической простр. группе $R\bar{3}m$, перовскита – к ромбической простр. группе $R\bar{3}m$ (вследствие наклона TiO_6 -октаэдров относительно всех осей), таусонита – к тетрагональной простр. группе $I4/m\bar{c}2$ (вследствие наклона TiO_6 -октаэдров относительно оси c), а лопарита – к ромбической простр. группе $Im\bar{2}$ (вследствие наклона TiO_6 -октаэдров относительно осей a и b). При нагревании перовскита до температуры 293 К его структура не изменяется. Структура лопарита при 130 К соответствует ромбической простр. группе $Fmm2$, а при 200 К – $Imm2$, что подтверждает наличие двух структурных фазовых переходов при 157 и 220 К, обуславливающих появление сегнетоэлектрических свойств минерала.

Первое и второе защищаемые положения, касающиеся структуры и диэлектрических свойств лопарита, ясно сформулированы, хорошо обоснованы материалами диссертации и отражены в научных публикациях высокого ранга. Третье и четвёртое положения значительно слабее. Так, утверждение о существенном вкладе 0.01 арфи Fe даже не в намагниченность перовскита, а в локальные искажения его структуры и, как следствие, в релаксационный характер диэлектрического отклика, требует более серьёзного обоснования. Релаксорная динамика решётки (более или менее) достоверно установлена автором только для PCN, структура которого в диапазоне 1.5–290 К не меняется, что и позволяет отнести его к релаксорным сегнетоэлектрикам. Пример с упорядоченной (сегнетоэлектрик) и разупорядоченной (релаксатор) модификациями PST показателен, но ведь для PCN такой зависимости автор не демонстрирует...

Несмотря на сделанные замечания следует отметить высокий научный уровень работы, высокую степень её апробации, несомненную актуальность и практическую значимость, хорошее оформление и наличие англоязычной версии.

Диссертация Поповой Елены Алексеевны на тему: «Кристаллохимия и физические свойства минералов и синтетических соединений со структурой типа перовскита» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Попова Елена Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05. – Минералогия, кристаллография. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук,
заместитель председателя ФИЦ «Кольский
научный центр Российской академии наук»

29 ноября 2018 г.

