

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию Толстунова М.И. на тему:
«Кристаллохимические, размерные и полевые факторы стабилизации
фаз в керамических системах на основе цирконата свинца»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.01. «неорганическая химия»**

Диссертационная работа М.И. Толстунова представляет собой фундаментальное исследование влияния различных факторов на стабилизацию фаз в системах на основе цирконата свинца.

Объектами исследования данной работы являются твёрдые растворы на основе цирконата свинца, которые являются представителями класса сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, т. е. веществ, кристаллическая структура которых допускает существование в определенных условиях электрической поляризации на микроуровне у сегнетоэлектриков и на уровне элементарной ячейки у антисегнетоэлектриков. Под действием электрического поля эти фазы способны к взаимным превращениям, сопровождающимся изменением свойств (электрофизические характеристики, электрокалорический эффект и др.), что является основой для разработки устройств генерации холода, различных электромеханических преобразователей, устройств накопления и хранения энергии и др. На цирконате свинца базируется большинство современных пьезообразователей, находящих применение в самых различных областях науки и техники.

В то же время, еще не до конца установлена природа структурных и фазовых состояний в твердых растворах систем цирконат-станнат свинца, цирконат-станнат-титанат свинца, цирконат-магнониобат свинца. Отсутствуют также убедительные данные о структуре "мультиячеечной кубической" фазы, присутствующей в богатых оловом материалах, изучаемых автором систем.

Автором предпринята попытка дополнить данные о структуре фаз в системах на основе цирконата свинца, посредством изменения состава, композиционной и структурной однородности исследовать стабилизацию фаз в термических и полевых превращениях.

Таким образом, актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений.

Диссертация изложена на 103 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков и 11 таблиц, состоит из введения, 2-х глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 87 наименований.

Во введении автор обосновывает актуальность выбранной темы диссертационной работы, формирует цели и задачи исследования, кратко описывает объекты исследования и показывает научную новизну полученных результатов и их практическую значимость.

Автор достаточно корректно использует известные научные методы обоснования полученных результатов, выводов и рекомендаций. Автором

изучены и критически анализируются известные достижения и теоретические положения других авторов.

В первой главе при составлении аналитического обзора публикаций отечественных и зарубежных исследователей диссертант должное внимание уделил изложению современного состояния исследований в области кристаллохимии соединений со структурой перовскита, материаловедению систем с различной электрической упорядоченностью. Особое внимание уделяется исследованию фазовых переходов, в системах на основе цирконата свинца, происходящих при различных внешних воздействиях. Описаны особенности структуры PbZrO_3 . Обсуждается также влияние магнониобата свинца на структуру твердых растворов системы $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

Во второй главе дана характеристика реагентов, описываются методы синтеза твердых растворов из индивидуальных оксидов (Nb_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , MgO , PbO , SnO_2), получения керамики методом "горячего прессования" и подготовки образцов для исследования.

Микроструктура керамики изучалась на СЭМ JSM-6390LA методом скола. Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции с помощью дифрактометра ARL X'TRA. Полные спектры снимались на $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении, профили структурно-чувствительных отражений - на монохроматическом $\text{Cu-K}\beta$ -излучении.

Таким образом, достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований.

В процессе получения образцов автором исследованы некоторые технологические аспекты синтеза, а именно влияние количества оксида свинца из-за его летучести (отклонение от стехиометрии) на свойства получаемого раствора.

К несомненным достижениям диссертационной работы Толстунова М.И. относится и то, что в ней подробно описано рентгенофазовое исследование фазовых состояний в вызывающих сомнения "мультиячеечной кубической" фазе и несоразмерных структур в антисегнетоэлектрической фазе с большим содержанием ионов олова.

Обосновывается необходимость использования небольших количеств (0.5 ат.%) добавок ионов $\text{La}_{3+}\text{Pb}_{2+}$ или $\text{Nb}_{5+}\text{V}_{4+}$ для подавления дырочной проводимости цирконата свинца и твердых растворов на его основе, а, кроме того, обосновывается выбор методов регистрации температурных переходов и косвенные признаки для экспресс обнаружения фазовых состояний в системе ЦСТС.

Представлены результаты исследования квазитройной системы $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y]\text{O}_3:0.005\text{La}(\text{Nb})$ в области малых концентраций ионов олова и титана ($0 \leq x \leq 0.2(0.25)$; $0 \leq y \leq 0.08$).

Представлены результаты комплексных исследований фазовых состояний "МСС" и "AFE(T)" в твердых растворах ЦСТС с относительно большим

содержанием ионов олова ($\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.7-y}\text{Sn}_{0.30}\text{Ti}_y]\text{O}_3$ и $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$).

Представлены результаты исследования фазы NpTsu в присутствии сильных электрических полей, которые позволяют выявить ее дополнительные структурные особенности.

Соответственно **научную новизну** представляет совокупность впервые полученных результатов, а именно:

1. Показано, что в системе ЦСТС при увеличении содержания ионов олова создаются предпосылки для неравномерного катионного распределения по кислородно-октаэдрическим позициям структуры перовскита, что приводит к появлению фаз, имеющих признаки пространственной неоднородности (NpTsu , $\text{AFE}(\text{O})_{\text{su}}$), позволяя тем самым направленно пополнять ресурс системы новыми фазами с необычными свойствами и новыми переходами между структурами с нано- (АСЭ) и микроуровневым (СЭ) электрическим упорядочением.
2. Впервые обнаружено наличие слабого тетрагонального искажения и установлено отсутствие сверхструктурных отражений в, считавшейся *multicell cubic*, фазе МСС и показано, что это фазовое состояние может считаться неполярным с локальным (нерегулярным) псевдотетрагональным искажением перовскитной структуры (NpTsu).
3. Доказано, что, антисегнетоэлектрическая фаза ($\text{AFE}(\text{T})$) имеет не тетрагональное, а, подобно низкотемпературной фазе цирконата свинца, моноклинное искажение перовскитной ячейки, с предположительно орторомбической кристаллографической пространственной группой.
4. Установлена зависимость состава кислородно-октаэдрической катионной подсистемы и положения межфазных границ от содержания оксида свинца в составе реакционной смеси. Показано, что потери PbO в процессе многостадийного обжига затрудняют полное растворение SnO_2 в перовскитной структуре твердого раствора и значительно расширяют интервал существования фаз $\text{AFE}(\text{O})$ и $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ вблизи комнатных температур.
5. Обнаружено, что максимум аномального увеличения диэлектрической проницаемости при охлаждении фазы NpTsu в присутствии электрического поля приходится на состав в окрестностях тройной точки $\text{NpTsu}/\text{AFE}(\text{O})_{\text{su}}/\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ и доказано то, что возрастание диэлектрической проницаемости в поле фазы NpTsu обеспечивается практически исключительно за счет электронной поляризуемости.
6. Доказано, что большое содержание ионов олова в твердых растворах системы ЦСТС приводит к формированию в области температуры Кюри неполярной пространственно-неоднородной фазы.

Несомненна **практическая значимость** результатов, полученных в диссертационном исследовании. В этой части проведена большая и кропотливая работа по исследованию АСЭ $\rightleftharpoons$ СЭ-переключений и характерных для этого явлений электрокалорического и

электромеханического эффектов, что является основой для разработки устройств генерации холода, различных электромеханических преобразователей, устройств накопления и хранения энергии и др. На цирконате свинца базируется большинство современных пьезообразователей, находящихся применение в самых различных областях науки и техники.

Анализ полученных в работе результатов даёт основания для нескольких **замечаний**:

На странице 34 даны сведения об исходных веществах, указывается, что ниобат магния и цирконат лантана синтезировались непосредственно перед синтезом изучаемых твёрдых растворов, однако отсутствуют подробные сведения о методиках получения данных прекурсоров и проверки полноты их синтеза.

В таблицах 3 и 4 приводятся радиусы некоторых ионов, но не приводится источник, из которого взяты эти данные.

В работе присутствует небольшое число пунктуационных ошибок. Отмеченные недостатки и погрешности имеют частный характер и малозначимы на фоне несомненных достоинств диссертации.

В целом диссертация Толстунова М.И. представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной теме, отвечающее выбранной специальности 02.00.01. «неорганическая химия», и оценивается нами как исследование, результаты которого имеют несомненную научную и практическую ценность. Представленные материалы достаточно полно отражены в публикациях и автореферате, апробированы на конференциях различного уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Заключение. Диссертационное исследование Толстунова Михаила Игоревича «Кристаллохимические, размерные и полевые факторы стабилизации фаз в керамических системах на основе цирконата свинца» удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, и соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013г. №842, а её автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. «неорганическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет

им. Х. М. Бербекова»

Нальчик, КБР, 360004, ул. Чернышевского, 173

Тел./факс(8-662) 42-52-54, факс +7(495) 3379955

E-mail: bsk@kbsu.ru

Завещаю:

Кочкаров Жамал Ахматович



Ученый секретарь КБРУ
10.09.15

Завещаю:

КБРУ

В.В. Аминов