

ОТЗЫВ

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

1. Актуальность избранной темы

Объектами исследования данной работы являются твёрдые растворы на основе цирконата свинца. Эти твёрдые растворы содержат фазы с различным размерным уровнем электрической упорядоченности, а именно сегнетоэлектрические (микро- и макро- уровень) и антисегнетоэлектрические (нано- уровень) фазы. Данные фазы способны к взаимным полевым переходам, сопровождающимся появлением необычных свойств (скачки электрофизических характеристик, высокие значения диэлектрической проницаемости, электрокалорический эффект и др.). Кроме того эти фазы интересны сами по себе. К примеру они в разной мере характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью, наглицаем прямого и обратного пьезоэлектрического и пирозлектрического эффектов. Эти и другие свойства делают их перспективными материалами для создания элементов микро- и нано- электроники, разработки различных электромеханических преобразователей, новых твердотельных устройств генерации холода и др.

В последние годы предпринимаются попытки уточнить природу фазовых и структурных состояний в твёрдых растворах на основе цирконата свинца, но в настоящее время существует путаница в интерпретации результатов исследований некоторых неполярных фаз.

Диссертационная работа посвящена изучению различных факторов стабилизации фаз в твёрдых растворах на основе цирконата свинца и **является актуальной**, имеет важное значение, как для фундаментальной науки, так и для практического использования.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

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.

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.

В экспериментальной части описаны особенности синтеза, подготовки образцов для исследования, а также методы исследования. Для решения поставленных задач использовались современные методы исследования, а именно: термическое исследование диэлектрических свойств, как без приложения, так и с приложением внешнего смещающего напряжения, исследование электрокалорических, электромеханических свойств образцов, рентгенофазовый анализ твёрдых растворов при разных температурах, дифференциальный термический анализ и др. Расчета параметров элементарной ячейки и аппроксимация рефлексов производился диссертантом с использованием ЭВМ.

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" фазы и несоразмерных структур в антисегнетоэлектрической фазе с большим содержанием ионов олова.

Научные положения, выводы и рекомендации, представленные в диссертации, в достаточной степени обоснованы.

В диссертационной работе получены следующие основные новые научные результаты:

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 $\text{NpTsu}/\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}/\text{FE}(\text{R})_{\text{LN}}$ 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, которая характеризуется локальным псевдотетрагональным искажением перовскитной ячейки (NpTsu) и в системе цирконат-магнониобат свинца путем гетеровалентного легирования ионами лантана ее кубооктаэдрической катионной подрешетки

Проведенные исследования отличаются новизной, что подтверждается результатами исследований, представленными в рецензируемых изданиях рекомендованных ВАК.

Достоверность результатов подтверждается согласованностью полученных результатов с общепризнанными положениями пьезокерамического материаловедения, соответствием данных эксперимента научным выводам, использованием современных методов исследований, проводившихся на химическом факультете ЮФУ с использованием современной аппаратуры, а также воспроизводимостью экспериментальных результатов.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях.

По теме диссертации автором опубликовано 8 работ, 4 из которых опубликованы в центральных изданиях, рекомендованных ВАК.

В процессе изучения диссертационной работы возникли следующие замечания:

1. Анализ снимков микроструктуры представлен достаточно кратко. Следовало бы расширить описание и возможно дополнить снимки микроструктуры расчётными данными.

2. Имеется некоторая небрежность в оформлении диссертационной работы, в частности на странице 2 в пункте 1.2 нумерация представлена сразу за наименованием пункта.

3. Отсутствуют данные о количественной обработке температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (в частности, частотной дисперсии), что могло бы дополнить данные об изучаемых фазах.

4. Не описана статистическая обработка результатов эксперимента.

Отмеченные недостатки не влияют на положительную оценку рассматриваемой работы и являются рекомендациями, которые следует учитывать при последующих научных исследованиях.

В заключении отмечу, что 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».

Кандидат химических наук, доцент
кафедры «Безопасность
жизнедеятельности и защита окружающей
среды»

Пустовая Лариса Евгеньевна

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Донской государственный технический
университет" (ДГТУ)

344000, г.Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1
Телефон: 8-800-100-1930,
fax: (863) 232-79-53
E-mail: lapus1@mail.ru

Подпись к.х.н., доцента Пустовой Л.Е. заверяю
Ученый секретарь Ученого Совета ДГТУ
Анисимов В.Н.

