

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Толстунова Михаила Игоревича
" Кристаллохимические, размерные и полевые факторы стабилизации фаз в
керамических системах на основе цирконата свинца",
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.01 - неорганическая химия

Рецензируемый автореферат диссертационной работы М.И.Толстунова дает достаточно полное представление о поставленной цели, о причинах выбора объектов исследования и полученных результатах.

Цирконат свинца (PbZrO_3) и керамические системы твердых растворов на его основе являются объектами пристального внимания исследователей в связи с тем, что они содержат фазы с различным размерным уровнем электрической упорядоченности. Среди них антисегнетоэлектрические (АСЭ) фазы с наноуровневой регулярной структурой, в которой соседние элементарные ячейки имеют разнонаправленные векторы электрической поляризации, сегнетоэлектрические (СЭ) фазы с микроскопическими областями спонтанной поляризации и поляризованные во внешнем поле фазы с макроскопической доменной структурой. При этом очень важно, что эти фазы способны к взаимным полевым переходам, что открывает перспективы направленного формирования фаз с необходимой структурой и управления этим процессом под воздействием внешнего поля. Кроме того, эти системы являются удобными моделями для исследования влияния различных параметров на относительную устойчивость АСЭ и СЭ состояний, оценить которое можно количественно по значению управляющего поля.

Вместе с тем, в настоящее время многочисленные работы по исследованию соответствующих материалов плохо систематизированы. Мало уделяется внимания структурным особенностям формирующихся фаз. Все это затрудняет понимание упоминающихся в публикациях таких особенностей полевых переходов, как их возможная необратимость, рассогласованность поляризационных и деформационных изменений.

Все это делает тематику рассматриваемой диссертации актуальной, способствующей дальнейшему развитию понимания свойств активных материалов, разрабатываемых на основе антисегнетоэлектрических твердых растворов, а также расширяющей базу для их прикладного использования.

Выбор методов исследования не исчерпывающий, но адекватно соответствует структурно чувствительным свойствам изучаемых материалов: наряду с рентгеновской дифрактометрией применены поляризационные и диэлектрические измерения (позволяют регистрировать появление/исчезновение СЭ фаз), а также дилатометрические (известно, что АСЭ фазы в твердых растворах на основе цирконата свинца обычно возникают со смятием структуры). Отдельно следует отметить использованный в работе метод аппроксимации рефлекса $(200)_{\text{cub}}$.

Аргументированным выглядит выбор объектов исследования.

Твердые растворы системы цирконат-станнат-титанат свинца изучаются уже достаточно давно. Однако вопросам структуры формирующихся фаз уделяется

второстепенное внимание. При детальном рассмотрении оказалось, что в фазе МСС присутствует слабое тетрагональное искажение, отсутствуют сверхструктурные отражения и показано, что это фазовое состояние может считаться неполярным с локальным (нерегулярным) псевдотетрагональным искажением перовскитной структуры, а считающаяся антисегнетоэлектрическая тетрагональная фаза имеет моноклинное искажение перовскитной ячейки. Также в работе показывается, что большое содержание ионов олова в твердых растворах системы цирконат-станнат-титанат свинца 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.

В работе получены материалы, способные при АСЭ - СЭ полевых фазовых переходах развивать продольные относительные деформации $\sim 0.25\%$, что обуславливает возможное практическое применение исследуемых материалов.

В качестве замечаний можно отметить отсутствие сведений о выборе метода аппроксимации рефлекса $(200)_{\text{cub}}$, что могло быть дополнительным доказательством сделанных выводов. В работе приведена качественная оценка влияния потерь PbO в процессе многостадийного обжига на растворение SnO_2 в перовскитной структуре твердого раствора. Сильная полевая зависимость диэлектрической проницаемости кроме теоретического интереса может быть востребована для разработки эффективных активных конденсаторных материалов (варикондов). Но для этого требуется изучение полевых зависимостей диэлектрической проницаемости в изотермических условиях, необходимо исследовать воспроизводимость этой зависимости. Из текста автореферата следует, что такие эксперименты, по-видимому, не выполнялись.

Однако отмеченные недостатки не носят принципиального характера. В рамках заявленных целей работа может быть признана законченной, полученные результаты - достоверными, а выводы - обоснованными.

Рецензируемая работа удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Толстунов Михаил Игоревич, присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 - неорганическая химия.

Заведующий лабораторией теоретической физики
Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
д.ф.-м.н., профессор



Вальков Валерий Владимирович

vvv@iph.krasn.ru, т.с. 8(391) 2494506,
адрес: 660036, Красноярск,
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Академгородок, 50, стр. 38.

Подпись Валькова В.В. заверяю:
Ученый секретарь ИФ СО РАН,
к.ф.-м.н.



Сергей Иванович Попков