

"УТВЕРЖДАЮ"

Зам. директора ФГБУН

Институт общей и неорганической

химии им. Н.С. Курнакова РАН

д.х.н. К.С. Гавричев

26 октября 2015 года



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

на диссертационную работу Толстунова Михаила Игоревича

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ, РАЗМЕРНЫЕ И ПОЛЕВЫЕ ФАКТОРЫ

СТАБИЛИЗАЦИИ ФАЗ В КЕРАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ

ЦИРКОНАТА СВИНЦА.

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Представленная диссертационная работа посвящена исследованию влияния различных параметров состояния, включая полевые воздействия, на фазовые превращения в двойных системах цирконат-станнат и цирконат – магнониобат свинца и в тройной системе цирконат-станнат-титанат свинца, которое направлено на выяснение вопросов взаимосвязи состава, структуры, электрического поля и свойств фаз в оксидных системах. Особый интерес исследованиям этих систем придает то обстоятельство, что они содержат фазы с различным размерным уровнем электрической упорядоченности. Среди них антисегнетоэлектрические фазы с наноуровневой регулярной структурой, в которой соседние элементарные ячейки имеют разнонаправленные векторы электрической поляризации, сегнетоэлектрические фазы с микроскопическими областями спонтанной поляризации и поляризованные во внешнем поле фазы с макроскопической доменной структурой.

Поскольку эти фазы в исследуемых системах способны к взаимным полевым переходам, это открывает перспективы направленного формирования фаз с субмикронной и наноразмерной электрически упорядоченной структурой и управления этими процессами путем воздействия внешним электрическим полем.

Отсюда второй причиной интереса к системам на основе цирконата свинца является возможность индуцирования полевых переходов их фаз с различным уровнем и природой электрического упорядочения и инициирования при этом необычных состояний и связанных с ними новых свойств. Так, индуцирование внешним полем в этих системах переходов сегнето-, и антисегнетоэлектрической фаз сопровождается скачками электрофизических характеристик систем, очень высокими значениями диэлектрической проницаемости, электрокалорическим эффектом, что открывает перспективы разработки различных электромеханических преобразователей, устройств накопления и хранения энергии и нового типа твердотельных генераторов холода.

Таким образом, активный и многоплановый интерес к полевым фазовым переходам антисегнетоэлектрик $\rightarrow$ сегнетоэлектрик в системах на основе цирконата свинца, характеризующихся различным размерным уровнем электрической упорядоченности, делает актуальным не только поиск новых электрически активных материалов, но и возможность разработки методов управления этими процессами. В этом плане представленная диссертационная работа М. И. Толстунова, посвященная решению этих вопросов, является, безусловно, *актуальной* и полезной, так как в ней удачно совмещено изучение фундаментальных теоретических проблем важного класса активных оксидных материалов с решением прикладных задач на их основе.

Изучение систем с сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими фазами является одним из традиционных направлений исследований кафедры общей и неорганической химии Южного федерального

университета, в рамках которого в последние годы, в дополнение к традиционным методам исследования оксидных систем с электрически активными фазами, были начаты и получили серьезное развитие исследования влияния электрических полей на состояния этих фаз. Рецензируемая работа четко вписывается в проблематику этих работ.

Конкретной **целью** рассматриваемой работы является всестороннее изучение влияния таких параметров состояния, как состав, температура и электрическое поле на фазовые превращения в твёрдых растворах систем цирконат-станнат, цирконат – магнониобат и цирконат-станнат-титанат свинца и, в частности, комплексное исследование влияния кристаллохимических (катионный состав) и размерных (композиционная и структурная однородность) факторов на стабилизацию фаз систем на основе цирконата свинца в термических и полевых превращениях.

Представленная диссертационная работа написана в традиционном виде: она состоит из введения, литературного обзора, изложения методики эксперимента и полученных результатов, их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы (87 ссылок, включая отечественные и иностранные издания). Работа содержит 57 рисунков и 11 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи исследования, дается оценка новизны результатов, показана практическая значимость работы, излагаются выносимые на защиту научные положения.

В обзоре литературы кратко изложены данные о пространственном строении соединений и твердых растворов со структурой перовскита и приведена информация о важнейших сегнетоактивных перовскитах. Описаны также особенности структуры цирконата свинца и дан обзор влияния легирования, стехиометрии, температуры, давления и электрических полей на относительную стабильность его различных дипольно-упорядоченных фаз. Приведены также результаты анализа литературных данных о структурах сегнетоэлектрических и

антисегнетоэлектрических твердых растворов в системах цирконата-титаната свинца, а также дан обзор работ, посвященных структурным особенностям и процессам катионного упорядочения в магнониобате свинца и связанного с ними необычного характера температурных и полевых превращений.

Экспериментальная часть работы состоит из трёх разделов. В первом из них дана характеристика реагентов, описаны методы синтеза твердых растворов, получения керамики и подготовки образцов для исследований. В экспериментах по синтезу сложнооксидных фаз, помимо традиционных методов использовали горячее прессование. Основными методами изучения систем были рентгенографические исследования методом порошковой дифракции и исследование микроструктуры методом скола. Температурные фазовые переходы регистрировались кварцевым dilatометром специальной конструкции в процессе медленного охлаждения образцов в с одновременным контролем относительной деформации, а также диэлектрических характеристик. Для анализа *in situ* влияния электрического поля на фазовое состояние, а также для изучения роли полевой предистории температурные переходы регистрировали без поля, или в нескольких режимах, отличающихся характером полевого воздействия.

Индукцированные полевые переходы регистрировались по скачкам поляризации, электрострикционной деформации а также коэффициенту температурного расширения. Электрокалорический эффект измерялся прямым методом в специальной ячейке с использованием дифференциальной термопары. Калорические измерения в политермическом режиме выполнялись с использованием аппарата для синхронного термического анализа

В последующих разделах 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 ($0 \leq x \leq 0.2(0.25)$; $0 \leq y \leq 0.08$). Показано, что, несмотря на близость ионных радиусов Zr^{4+} и Sn^{4+} введение в состав

твердых растворов даже небольших количеств ионов олова приводит к исчезновению высокотемпературной СЭ-кой фазы, характерной для чистого цирконата свинца. В небольшом интервале температур ниже T_c стабилизируется новая неполярная фаза. Полученные результаты объяснены тем, что свободные $5d_\varepsilon$ -орбитали Sn^{4+} дают гораздо меньший вклад в связывание с оксидными лигандами, чем $4d_\varepsilon$ -орбитали Zr^{4+} . Это затрудняет поддержание несимметричного кислородно-октаэдрического окружения и, соответственно, макроскопической поляризации. В то же время частичное замещение Zr^{4+} ионами титана, наоборот, этому способствует, как с позиций геометрических характеристик, так и с учетом больших валентных возможностей $3d_\varepsilon$ -орбиталей и большей электроотрицательности титана. Еще большие различия в свойствах твердых растворов данных рядов обнаружены в экспериментах с использованием внешнего электрического поля. С учетом полученных результатов построены соответствующие фрагменты температурно-полевых фазовых диаграмм, уточнены характеристики известных фаз и обсуждены данные о новых фазах исследуемых систем.

Аналогично представлены результаты комплексных исследований фазовых состояний в твердых растворах цирконата-титаната-станата свинца 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 $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$). При этом установлены типичные особенности, которые выявляются в процессе взаимодействия их фаз с внешними электрическими воздействиями: слабыми переменными зондирующими (в диэлектрических измерениях), или сверхкритическими и достаточными для формирования макроскопически полярного сегнетоэлектрического состояния.

В целом выполнено тонкое фундаментальное исследование с использованием комплекса методов, включая рентгенофазовый анализ твердых растворов при разных температурах, а также специально разработанные приемы изучения термических процессов и трансформации

структур сложных оксидных фаз в условиях воздействия внешнего электрического поля. Они позволили получить результаты, характеризующиеся *научной новизной и практической значимостью*. В числе новых научных результатов обнаружение новых и уточнение структуры известных фаз в этих, казалось бы, давно изучаемых системах, обнаруженные тонкие специфические эффекты взаимных структурных трансформаций фаз в условиях воздействия внешнего электрического поля, в том числе с участием фаз, имеющих различное электрическое упорядочение на уровне соседних элементарных ячеек и ряд других моментов.

Практическая значимость результатов обеспечена большой и кропотливой работой по исследованию сегнето-, антисегнетоэлектрических переходов и связанных с ними эффектов, что делает эти материалы перспективными для использования в нового типа устройствах накопления и хранения энергии. Сюда же можно отнести обнаруженную в диссертации способность ряда оксидных фаз изучаемых систем развивать относительные высокие деформации, как в ходе многократных переключений, так и в режиме эффекта "памяти формы", а также способность твердых растворов систем на основе цирконата свинца демонстрировать в полевых структурных переходах электрокалорический эффект с заметным изменением температуры, как доказательство принципиальной возможности генерации холода твердотельными сложнооксидными преобразователями.

Оценка содержания диссертации.

Переходя к критическому замечаниям по представленной диссертации, отметим, прежде всего, то, что, в общем-то, понятное желание диссертанта представить объемный материал диссертации максимально компактно (12 шрифт, совмещение рисунков с текстом и т.д.), а также большое число обозначений, как принятых в литературе, так и введенных в работе дополнительно, приводит к тому, что диссертация очень трудно читается.

Понятно, что эти сокращения в основном действительно необходимы, так как название и определение сложнооксидных компонентов, изучаемых цирконатных, титанатных, магнониобатных систем, а также их двойных и тройных фаз, обладающих специфичными структурными свойствами и различной электрической упорядоченностью, требуют большого текстового изложения для их однозначной характеристики. Однако всему этому есть предел и в работе в этом плане наблюдается явный перебор.

Из других замечаний отметим то, что в диссертации при объяснении тонких эффектов фазообразования и структурных трансформаций, термического поведения различных фаз и их взаимных переходов, как в отсутствии внешнего электрического поля, так и в различных вариантах его приложения, пришлось столкнуться с настолько сложными и многофакторными процессами, что их объяснение влиянием какого-то одного из них, например, только различием в строении электронных оболочек ионов титана и циркония, представляется недостаточным и явно требует учета дополнительных кристаллохимических, термодинамических и других моментов.

Отметим также то, что хотя в диссертации установлены индуцируемые электрическим полем обратимые фазовые переходы с заметным калорическим эффектом, они пока не могут стать основой твердотельных систем генерации холода, как в силу своей малой эффективности, так и в связи с тем, что они реализуются только при относительно высоких и далеко не комнатных температурах. Как очевидно, предстоит приложить еще немало усилий и провести соответствующие исследования, чтобы эти результаты стали конкурентной альтернативой газожидкостным генераторам холода.

Из других более мелких замечаний можно отметить то, что в диссертации:

- приводятся сведения об исходных веществах и указывается, что прекурсорная оксидная фаза ниобата магния и модификатора цирконата

лантана синтезировались непосредственно перед получением изучаемых твёрдых растворов, однако в работе отсутствуют подробные сведения о методиках их получения и проверки полноты синтеза (стр. 34).

- приводятся фотографии микроструктуры сколов керамических образцов и в тексте говорится об их безпористости, хотя на фотографиях некоторых образцов видны промежутки между зёрнами керамики (стр.53).

- несмотря на, в общем, хорошее, ее оформление содержатся стилистические и смысловые погрешности. Так на странице 35 предложение «Анализ полученных дифрактограмм осуществлялся с помощью следующих программных продуктов: Microsoft Excel, Winplotr, Celref; Profileshow разработчик Шукаев И.Л.,...» имеет отличный от текста всей диссертации размер шрифта.

- некорректна подпись к рисунку 53 «Микрофотографии сколов керамических образцов некоторых составов системы $\text{Pb}_{1-p}\text{La}_p[\text{Zr}_{0.9}\text{Mg}_{(0.1+p)/3}\text{Nb}_{(0.2-p)/3}]\text{O}_3$ », так как на самом деле речь идет о фотографиях микроструктуры сколов.

Отмеченные недостатки и погрешности имеют частный характер и не влияют на общее положительное впечатление о диссертации. Давая ей оценку, следует отметить, что диссертантом проделана большая и трудоёмкая работа по синтезу оксидных фаз, получению многочисленных керамических образцов оксидных систем и их комплексному исследованию с использованием самых различных методов, включая завершающий этап - изучение их электромеханических и электрокалорических свойств.

Из рассмотрения диссертации следует, что она представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике, отвечающее выбранной специальности 02.00.01 «неорганическая химия» и оценивается нами как работа, результаты которой имеют несомненную научную и практическую ценность. Представленные материалы достаточно полно отражены в публикациях и автореферате, апробированы на конференциях различного уровня.

Заключение. В целом, диссертационная работа М.И. Толстунова «Кристаллохимические, размерные и полевые факторы стабилизации фаз в керамических системах на основе цирконата свинца» по своему объёму, актуальности, новизне, а также обоснованности выводов полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п.9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, № 842 (ред. от 30.07.2014) "О порядке присуждения ученых степеней"(вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), а её автор, Толстун М.Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «неорганическая химия».

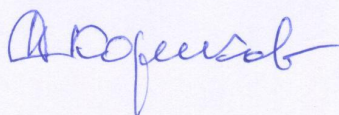
Отзыв составлен главным научным сотрудником лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ им. Курнакова РАН доктором химических наук В.М. Скориковым.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН "Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов", протокол № 5 от 22 октября 2015 г.

Главный научный сотрудник

лаборатории химии легких элементов и кластеров,

д.х.н., профессор



В.М.Скориков

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук.

Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

Тел. +7(495) 952-07-87, e-mail: info@igic.ras.ru.

Подпись руки тов.

УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. кафедрой ИОНХ РАН

