

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Шашкова Максима Сергеевича
**«Диэлектрический отклик слоистых структур на основе титаната-
станната бария и титаната висмута»,**
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.07 – Физика
конденсированного состояния.

В последние годы ведется интенсивный поиск и разработка новых более эффективных, надежных и экологически безопасных пьезокерамических материалов. Один из способов решения этой задачи - создание слоистых керамических структур, которые обладают градиентом физических свойств по толщине, что позволяет управлять физическими характеристиками материала (температура фазового перехода, диэлектрическая проницаемость, пиро-, пьезоэлектрический коэффициент и другие), варьируя состав и соотношение компонент.

Диссертационная работа Шашкова М.С. посвящена экспериментальному исследованию диэлектрических свойств двух типов слоистых керамик: на основе титаната висмута со структурой слоистого перовскита и слоистого пироклора и слоистой керамики на основе титаната-станната бария (BTS). Изучаются закономерности изменения диэлектрических спектров висмут-содержащей керамики в зависимости от концентрации и типа атомов замещения, а также влияние градиента состава на сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства керамики на основе BTS. Экспериментальные данные о диэлектрических свойствах и пространственном распределении поляризации весьма важны и информативны для понимания механизма формирования полярного состояния в сегнетоэлектрических материалах, поэтому *актуальность темы, научная и практическая значимость* диссертационной работы Шашкова М.С. не вызывает сомнений.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 100 наименований, изложена на 127 страницах текста и содержит 73 рисунка и 9 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и основные задачи исследования, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описана методология и методы исследования, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена подробному обзору литературы по теме диссертации и описанию исследуемых материалов. В ней систематизированы данные о структуре висмутсодержащих слоистых керамических соединений со структурой перовскита и со структурой типа слоистого пироклора. В обзоре отмечается, что все типы перовскитоподобных структур характеризуются общим признаком родства – наличием слоев, пакетов или каркасов из связанных вершинами октаэдров. Также приводится детальный анализ данных по сегнетоэлектрическим свойствам керамик на основе твердых растворов BTS в зависимости от концентрации олова. Здесь же описываются способы приготовления образцов с градиентом содержания олова, используемых в работе.

Вторая глава диссертации является методической; в ней подробно описаны используемые в работе методы измерения диэлектрической проницаемости, спонтанной поляризации, а также методика исследования пироэлектрических свойств образцов динамическим методом с использованием прямоугольной модуляции теплового потока. Здесь же приводятся фундаментальные основы используемых методик, их преимущества и достоверность. Подробно описана теория установления поляризации в переменных полях, отдельное внимание уделено обзору эмпирических функций, описывающих процессы диэлектрической релаксации.

Третья глава содержит результаты исследования керамики на основе титаната висмута методом диэлектрической спектроскопии. Здесь приводятся спектры действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь и действительной части проводимости для образцов с атомами замещения Cr, Fe, Cu. Было обнаружено, что для составов со структурой типа слоистого перовскита при максимальном количестве примесей (Fe₁, Cr_{1.2}, Cu₁) в низкочастотной области спектров диэлектрической проницаемости появляется возрастающий к низким частотам участок, который связывается с существенным вкладом проводимости на постоянном токе. Анализ

комплексных диаграмм диэлектрической проницаемости позволил получить информацию о временах диэлектрической релаксации. Показано, что время релаксации низкочастотного (в случае атомов Fe, Cr) или высокочастотного (для образцов с Cr) процессов понижается с ростом концентрации примеси. Автор относит полученные данные к механизму электронной тепловой поляризации, обусловленной высокой концентрацией дефектов кристаллической структуры. В случае керамики со структурой слоистого пироклора, для образца с замещающими атомами Fe, в отличие от составов с Cr и Cu, был зафиксирован более высокий уровень проводимости. В обоих случаях отличия в диэлектрических свойствах соединений с различными атомами замещения автор объясняет различиями в ионных радиусах ионов.

Результаты исследования сегнетоэлектрических и диэлектрических свойств слоистой керамики на основе BTS представлены в **четвертой главе**. Для слоистых образцов обнаружено появление дополнительных максимумов на температурной зависимости диэлектрической проницаемости по сравнению с однородными образцами, причем температуры этих максимумов не зависят от количества слоев. Аномалии на температурных зависимостях остаточной поляризации и пирокоэффициента коррелируют с температурами фазовых переходов однородных образцов, входящих в состав слоистых. При изучении профиля поляризации четырехслойных образцов, полученных разными способами (спеканием и склеиванием) обнаружено, что нагрев материалов до температуры, соответствующей параэлектрической фазе компонент слоистой керамики, приводит к исчезновению различий в состоянии поляризации в глубине образцов. Также в диссертации проведен детальный анализ и сравнение результатов, полученных методом диэлектрической спектроскопии для образцов с разным количеством слоев, различным типом межфазных границ и различным направлением поляризации.

Приведенные выше результаты обобщены в выводах, из которых следует, что все поставленные задачи были решены успешно. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, который определяет *достоверность* полученных данных.

Среди научных результатов, имеющих важное научное и практическое значение, хотелось бы отметить следующие:

1. Впервые получен большой объем экспериментальных данных о диэлектрических свойствах висмутсодержащей керамики с различными атомами замещения и слоистых структур на основе BTS;
2. Показано, что определяющее влияние на диэлектрические характеристики керамик на основе титаната висмута со структурой слоистого перовскита и слоистого пироклора оказывает ионный радиус примесных ионов;
3. Установлено, что величина остаточной поляризации слоистых керамик BTS в 4 раза ниже для образца со ступенчатым профилем поляризации;
4. Обнаружено, что тип межслойной границы раздела между слоями (размытая или четкая) изменяет характер диэлектрических релаксационных процессов в четырехслойной керамике BTS.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7-ми статьях в рецензируемых научных изданиях, из них 5 работ в журналах, рекомендуемых ВАК для диссертаций по данной специальности, и доложены на более чем 10 всероссийских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

В качестве основного замечания по диссертационной работе хотелось бы отметить недостаточно полный, на мой взгляд, анализ полученных данных по диэлектрической дисперсии. Во-первых, для получения полной картины диэлектрических свойств желательно провести измерения при различных температурах, чтобы отследить динамику релаксационных процессов, что позволило бы более точно определить их механизмы. Во-вторых, при анализе диаграмм на комплексной плоскости были определены только значения времен релаксации, хотя в главе 2 подробно описаны все известные эмпирические функции, применяемые для анализа спектров, в состав которых входят также такие параметры, как диэлектрический инкремент и параметры распределения времен релаксации. В-третьих, для ряда образцов были обнаружены два релаксационных процесса, однако был предложен только один возможный механизм – электронная тепловая поляризация. В-четвертых, обращает на себя внимание совершенно различный характер диэлектрической дисперсии для слоистых керамик и для перовскитоподобных керамик, что следовало бы обсудить. И наконец, нигде не упомянут такой механизм поляризации, как поляризация Максвелла-Вагнера (межслоевая поляризация), который типичен

для материалов, представляющих собой многослойные системы с различными диэлектрическими характеристиками компонент.

Также к недостаткам диссертации можно было бы отнести нечеткий характер изложения при попытках связать наблюдаемые макроскопические электрические характеристики с реальными процессами в веществе на микроскопическом уровне, а также отсутствие информации о погрешностях измерений.

Сделанные замечания не снижают общего высокого уровня представленной диссертационной работы и не относятся к ее научной части, поэтому не являются принципиальными для ее общей положительной оценки. По актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертационная работа Шашкова М.С. отвечает всем требованиям пунктов 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842), а ее автор, Шашков Максим Сергеевич, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Старший научный сотрудник кафедры физики полимеров и кристаллов
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
кандидат физико-математических наук, доцент
Малышкина Инна Александровна

199991, РФ, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
Тел. +7(495)939-44-08, e-mail: malysh@polly.phys.msu.ru

28.09.2018г.

Согласна на обработку персональных данных.

Подпись к.ф.-м.н., доцента Малышкиной И.А. заверяю.

Декан физического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор физико-математических наук, профессор

Сысоев Н.Н.