

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

**Шашкова Максима Сергеевича «ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЛОИСТЫХ СТРУКТУР  
НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА-СТАННАТА БАРИЯ И ТИТАНАТА ВИСМУТА»,**

представленной в диссертационный совет Д 212.263.09 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тверской государственной университет» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Современные задачи развития различных отраслей техники и решения экологических проблем диктуют необходимость поиска и создания новых функциональных материалов, диэлектрические характеристики которых сопоставимы со свойствами керамик на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС). В частности, необходимы материалы, перспективные для создания пьезокерамических элементов эффективных устройств, регистрирующих информацию о состоянии объекта - для устройств стабилизации и фильтрации частоты, датчиков, акустических преобразователей, актюаторов и др. Для создания новых бессвинцовых сегнето- и пьезоэлектрических материалов перспективны составы на основе сегнетоэлектрика титаната висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . А многослойные структуры на основе сегнетоэлектрика титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  могут быть использованы для создания образцов с градиентом физических свойств по толщине, что актуально для реализации изгибных пьезоэлектрических колебаний.

Таким образом, **актуальность** темы представленной к защите диссертационной работы Шашкова Максима Сергеевича, посвященной выявлению особенностей диэлектрических свойств керамик на основе титаната-станната бария  $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$  и титаната висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения и четырех глав, включает обзор литературы и описание объектов исследования (глава 1), рассмотрение теоретических основ анализа и обработки результатов, экспериментальных методик исследования (глава 2), изложение основных результатов работы и их обсуждение (главы 3 и 4), заключение (выводы) и список цитируемой литературы, включающий 100 наименований. Диссертация изложена на 127 страницах, включает 73 рисунка и 9 таблиц.

Во **введении** диссертантом обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, перечислены объекты и методы исследования, представлены научные положения, выносимые на защиту, приведены сведения



об апробации работы, публикациях по теме диссертации, выделен **личный вклад** автора.

**В первой главе** (литературном обзоре) диссертант приводит сведения об исследуемых в работе материалах, систематизирует и обобщает данные работ, посвященных исследованию структуры и свойств перовскитоподобных оксидов на основе титанатов висмута со структурами типа слоистого перовскита и пироклора. Автор анализирует зависимость сегнетоэлектрических свойств керамик на основе твердых растворов  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$  (BTS) от состава, описывает особенности получения образцов с градиентами концентрации олова, подробно рассматривает способы реализации градиента поляризации в исследуемых образцах.

На основе проведенного анализа и выводов из литературного обзора, диссертантом сформулированы **цель и задачи** исследования, направленного на выявление особенностей диэлектрических свойств керамик на основе титаната–станната бария и титаната висмута.

Задачи работы включают исследование диэлектрических спектров образцов висмутсодержащих керамик с катионными замещениями (Fe, Cr и Cu) и многослойных керамик на основе BTS в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц, анализ влияния концентрации и состава на диэлектрические характеристики висмутсодержащих керамик и градиента состава на сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства многослойных керамик на основе BTS.

Сформулированные цель и задачи работы отвечают **критериям новизны**, важны для понимания механизмов процессов диэлектрической релаксации в керамиках на основе титанатов висмута и в многослойных керамиках на основе BTS и способствуют созданию новых функциональных материалов для различных устройств.

**Во второй (методической) главе** представлены данные об использованных в работе методах исследования свойств полученных образцов, включая теоретические основы анализа и обработки результатов, методики исследования дисперсии диэлектрической проницаемости.

Основные результаты работы и их обсуждение представлены в третьей и четвертой главах диссертации.

**В третьей главе** диссертации представлены результаты исследования дисперсии диэлектрической проницаемости в керамиках на основе титаната висмута со слоистой структурой. Показано, что для керамик, допированных катионами железа, хрома и меди, увеличение числа перовскитоподобных слоев приводит к изменению диэлектрических характеристик и характера дисперсии. При этом наиболее вероятные времена релаксации для соединений, содержащих катионы железа и хрома, близки по величине, тогда как наиболее вероятное время релаксации, определенное для составов с примесными катионами меди, отличается от данных для составов с другими легирующими элементами более чем на порядок. Основной причиной таких отличий, по мнению автора, является большая величина ионного



радиуса катиона меди по сравнению с ионными радиусами катионов железа и хрома.

**В четвертой главе** работы представлены результаты исследования диэлектрических и пирозлектрических свойств многослойной керамики на основе титаната-станната бария (BTS).

Для исследованных образцов выявлены аномалии на температурных зависимостях относительной диэлектрической проницаемости, не совпадающие по температуре с температурами сегнетоэлектрических фазовых переходов, характерных для составов отдельных слоев многослойной керамики BTS. При этом основной максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости у всех многослойных образцов наблюдается при температуре  $\sim 45^\circ\text{C}$ , соответствующей температуре первого максимума на температурной зависимости пироккоэффициента. Второй максимум пироккоэффициента имеет место при температуре фазового перехода наиболее «высокотемпературного» состава, входящего в состав многослойных керамик на основе BTS.

Автором выявлена зависимость диэлектрических свойств двухслойных образцов керамики BTS от взаимного направления вектора спонтанной поляризации и градиента концентрации олова. Установлено, что кратковременная выдержка образцов в течение 20 – 30 минут при температуре параэлектрической фазы ликвидирует различия в состоянии поляризации в глубине четырехслойных образцов, полученных различными способами (склеиванием и спеканием).

Диссертантом показано, что характер дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости определяется различиями профиля поляризации (линейный или ступенчатый), а характер релаксационных процессов, протекающих в четырехслойном образце керамики BTS в переменном электрическом поле, определяется характером межслойной границы (размытая у спеченного образца и четкая у склеенного).

**В заключении** представлены основные выводы и результаты работы.

**Отметим наиболее важные новые результаты, полученные диссертантом.**

Выявлена зависимость профиля поляризации, диэлектрических и пирозлектрических свойств градиентной керамики на основе BTS от числа слоев с разной концентрацией олова. Показано влияние перовскитоподобных слоев и ионных радиусов легирующих атомов керамик на основе титанатов висмута со структурами типа слоистого перовскита на дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости.

**Практическую значимость** имеет предложенный диссертантом способ получения линейного градиента поляризации по толщине образца сегнетоэлектрической керамики на основе титаната-станната бария, состоящей из четырех слоев с разной концентрацией олова, путем предварительной выдержки в параэлектрической фазе (при температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$ ). Этот



способ может быть использован при поляризации подобных материалов для применения в качестве пьезокерамических элементов с изгибными колебаниями.

По содержанию и оформлению диссертации можно сделать ряд **замечаний**.

Во второй главе диссертант подробно рассматривает теоретические основы анализа дисперсии диэлектрической проницаемости, но при описании экспериментальных результатов они практически не использованы.

Несмотря на подробный анализ в литературном обзоре фаз Ауривиллиуса, к которым относится семейство висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных соединений, в обсуждении результатов отсутствует сравнительный анализ влияния параметров структуры образцов на их диэлектрические свойства.

В диссертации отсутствует описание методики построения окружностей при анализе дисперсионных диаграмм и не указаны погрешности в определении наиболее вероятных времен релаксации.

Приведенные в диссертации данные по характеристикам полученных оксидов желательно было дополнить сравнением с данными для этих составов, полученных другими методами.

Утверждение автора о том, что «характер дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости керамики на основе титаната висмута определяется ионным радиусом легирующих атомов, и в случае разной концентрации примесей зависит от числа слоев в перовскитоподобном блоке» желательно подтвердить данными об изменении параметров решетки изучаемых составов и другими данными, позволяющими обосновать присутствие замещающих катионов меди в степени окисления  $2+$ , имеющих больший ионный радиус в сравнении с ионными радиусами катионов железа и хрома в степени окисления  $3+$ .

В тексте диссертации имеются опечатки и стилистические неточности.

В целом указанные замечания и отмеченные неточности не снижают положительную оценку диссертации, которая является законченной научной квалификационной работой, содержащей решение задач, имеющих важное значение для физики конденсированного состояния.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях, в том числе в 5-ти статьях в рецензируемых в журналах, рекомендованных ВАК. Результаты работы доложены на 14 всероссийских и международных научных конференциях.

Оценивая работу в целом, следует заключить, что в диссертации **Шашкова Максима Сергеевича** получены новые ценные в научном и прикладном отношении результаты, и по ним сделаны вполне обоснованные выводы. **Достоверность** полученных результатов и



**обоснованность** выводов диссертации, обеспечена высоким научно-методическим уровнем проведенных исследований – применением современных экспериментальных методов, использованием надежных методов анализа результатов и хорошей теоретической подготовкой диссертанта.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации, которая по объему решенных задач, актуальности, достоверности, научной новизне и практической значимости отвечает критериям «Положения о присуждении ученых степеней» (п.9 – п.14) утвержденного постановлением Российской Федерации № 842 от 24.09. 2013г. (с изменениями и дополнениями от 28.08.2017), предъявляемым Высшей аттестационной комиссией Министерства образования и науки РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, соответствует паспорту специальности научных работников 01.04.07 «Физика конденсированного состояния», а ее автор **Шашков Максим Сергеевич** заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

#### ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОППОНЕНТ

Научный руководитель лаборатории перспективных материалов  
АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Политова Екатерина Дмитриевна  
Дата: 11 октября 2018 г

Адрес: 105064, Москва, ул. Воронцово поле, д.10  
Тел.: +7(495)9173903  
E-mail: politova@nifhi.ru

Подпись Политовой Е.Д. удостоверяю