

УТВЕРЖДАЮ



Ректор Тверского государственного  
университета

А.В. Белоцерковский

*А.В. Белоцерковский*

2014 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

на диссертационную работу Садыкова Хизира Амировича «Фазообразование и связи состав – структура – свойства в сегнетоактивных материалах на основе ниобата натрия и феррита висмута», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

01.04.07 – физика конденсированного состояния

#### **Актуальность темы исследований**

Наиболее практически востребованным направлением в физике конденсированного состояния является физика функциональных материалов. При этом в настоящее время большое внимание исследователей и разработчиков радиоэлектронной аппаратуры привлекают материалы, не содержащие токсичные элементы, что продиктовано введением новой законодательной базы, запрещающей традиционное применение свинца в пьезотехнических отраслях. Именно поэтому возобновился и усилился интерес к композициям на основе ниобатов щелочных металлов (НЩМ), феррита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) – перспективным базовым средам для создания устройств микро-, наноэлектроники, спинтроники. Но неучет особенностей их физико-химического состояния и зависимостей параметров от условий фазообразования объектов привел во многих случаях к недостоверности и невозможности их использования на практике.

В связи с этим актуальной целью работы Садыкова Х.А. является установление закономерностей фазообразования и формирования корреляционных связей между кристаллографическими характеристиками, структурой, зерненным строением и макрооткликами твердых растворов (ТР) на основе ниобатов натрия и феррита висмута.

Диссертация изложена на 181 странице и содержит введение, пять глав, заключение, 87 рисунков, 47 таблиц и список цитируемой литературы из 324 наименований.

**Во введении** обосновывается актуальность выбранной темы работы, сформулированы ее цель и задачи, определены объекты исследования, научная новизна, представлены теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, основные научные положения, выносимые на защиту, описаны апробация результатов работы, личный вклад автора, раскрыта структура работы, дана краткая характеристика каждой главы.

**В первой главе** приведен литературный обзор библиографических сведений об объектах, исследуемых в диссертационной работе. Описаны основные результаты, полученные в ходе изучения бессвинцовых керамик на основе ниобатов щелочных металлов и феррита висмута.

**Во второй главе** подробно описываются методы получения и исследования образцов. Состав изучаемых объектов отвечает формулам, приведенным в разделе "Объекты исследования".

Автор показал, что одновременное использование комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов и применение апробированных методик экспериментальных исследований, аттестованных ГСССД, и метрологически аттестованной прецизионной технологической и измерительной аппаратуры, в том числе, выпуска (2004-2012) гг.; проведение измерений большого числа образцов каждого состава, являются залогом высокой надежности и достоверности прогнозируемых результатов представляемой диссертационной работы.

**В третьей главе** приведены результаты комплексных исследований твердых растворов системы  $(1-x) \text{NaNbO}_3 - x/2 \text{CuNb}_2\text{O}_6$ , описаны особенно-сти их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, зависящие от условий фазообразования.

Автором установлено, что синтез этих композиций представляет собой сложный многостадийный процесс, характеризующийся конкурентным встраиванием  $\text{Cu}^{2+}$  в А-подрешетку исходного ниобата, а спекание осуществляется при непосредственном влиянии Cu-содержащих жидких фаз. Автор установил критическую зависимость процессов фазообразования, формирования плотных и прочных пространственно-однородных сред с оптимальной микроструктурой, характера проявления диэлектрических свойств от термодинамической предыстории твердых растворов системы, прежде всего, физико-химического состояния основного реагента-пентаоксида ниобия, что связано с состоянием дефектов в объектах.

**Четвертая глава** посвящена описанию эффектов модифицирования твердых растворов бинарной системы  $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{LiNbO}_3$ , установлению корреляционных связей состав-структура свойства.

Автором разработана и экспериментально реализована схема модифицирования поликристаллических твёрдых растворов, установлены последовательности фазовых состояний при сверхстехиометрическом введении простых и комбинированных модификаторов  $\text{NiO}$ ;  $\text{MnO}_2+\text{CuO}$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Сделано заключение о том, что катионы  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  лишь частично встраиваются в структуру типа перовскита, а преимущественно располагаются:  $\text{Mn}^{4+}$  – в межкристаллитных прослойках,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  – в порах. При комбинированном модифицировании  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  соединения  $\text{Bi}^{3+}$ , образуя жидкие фазы, равномерно распределяются по межзёренным пространствам, а более тугоплавкие оксиды железа образуют изолированные вкрапления отдельных фаз, близких по составу к  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Показано, что рост механической добротности и пьезочувствительности на фоне снижения диэлектрических проницаемостей, потерь и электропроводности в модифицированных окси-

дами Cu, Ni, Mn керамиках на основе ниобатов натрия-лития обусловлен образованием анионнодефицитных и анионноизбыточных ТР повышенной сегнетожесткости.

**В пятой главе** показаны возможности повышения термической устойчивости феррита висмута и его диэлектрической стабильности путем введения низко-, и высокозарядных ионов.

Установлено, что при введении в  $\text{BiFeO}_3$  как высокозарядных, так и низкозарядных ионов происходит увеличение сегнетожесткости керамик, снижение  $-\varepsilon/\varepsilon_0$ ,  $\text{tg}\delta$ , в первом случае, за счет накопления кислорода в междузлиях, во втором, – реализации вакансионного механизма стабилизации доменных границ; аномалии диэлектрических спектров модифицированных ТР на основе  $\text{BiFeO}_3$  вблизи  $100^\circ\text{C}$  являются следствием изменений реальной структуры феррита висмута, модифицированного вышеперечисленными элементами, за исключением Ti, практически полное вхождение которого в базовую решётку обеспечивает снижение дефектности и повышение диэлектрической стабильности объектов.

**Научная новизна работы состоит в том, что автором впервые** установлены закономерности фазообразования в бинарной системе

$(1-x) \text{NaNbO}_3 - x/2 \text{CuNb}_2\text{O}_6$  ( $0.00 \leq x \leq 0.1625$ ,  $\Delta x = 0.0125$ ) в процессе приготовления поликристаллических образцов; выявлены особенности их рекристаллизационного спекания, формирования микроструктуры; показана зависимость свойств от квалификации  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; построена фазовая диаграмма системы; обнаружены эффекты низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости, связанные с влиянием электропроводности; выявлены корреляционные связи состав – структура – свойства; разработана и экспериментально реализована схема модифицирования ТР, включающих  $(\text{Na,Li})\text{NbO}_3$ , монооксидами Mn, Cu, Ni и сложными добавками  $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; рентгенографически установлены последовательности возникающих фазовых состояний, качественно-количественный состав которых зависит от характеристик вводимых модификаторов; комплексом методов установлена локали-

зация ионов-модификаторов в структуре базовых ТР; показаны пути повышения термической устойчивости  $\text{BiFeO}_3$ ; установлено влияние специфики вводимых ионов на характер связности и морфологию зерен керамик на основе феррита висмута; выявлены механизмы увеличения сегнетожесткости  $\text{BiFeO}_3$  при модифицировании высокозарядными и низкозарядными ионами; определена роль дефектной подсистемы в формировании диэлектрических свойств модифицированного  $\text{BiFeO}_3$  в окрестности  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ;

**Практическая значимость работы** подтверждается полученным патентом на пьезоэлектрический керамический материал, который может быть использован в среднечастотных радиоэлектронных устройствах, работающих в режиме приема (Патент на изобретение № 2498959 от 20.11.2013.);

– методиками, аттестованными Государственной службой стандартных справочных данных (ГСССД) Рос. н-т. центра информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия (ФГУП «Стандартинформ», г. Москва).

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением в ходе диссертационного исследования комплекса из набора экспериментов, проведенных на современном измерительном оборудовании по общепринятым методикам. Автором опубликовано значительное количество работ по теме диссертационного исследования в высокорейтинговых российских журналах, что также подтверждает обоснованность и достоверность результатов и выводов, приведенных в работе.

**Личный вклад автора** заключается в определении задач, решаемых в работе, анализе массива литературных данных, проведении большей части экспериментов, результаты которых представлены в работе, а также их интерпретации.

Несмотря на очевидные достоинства, работа не лишена **недостатков**.

1. При анализе процессов фазообразования в системе ниобатов натрия–меди, на основании периодичности концентрационных изменений примесных фаз, автором делается вывод о многостадийности конкурентного встраи-

вания меди в решетку перовскита. Однако, в работе не представлено детальное описание происходящих при этом явлений.

2. В работе не обсуждается выявленная разница в электрофизических свойствах изучаемых объектов при использовании пентаоксида ниобия различных квалификаций.

3. В работе отсутствует объяснение появляющихся в ряде случаев на диэлектрических спектрах ниобатных твердых растворов дополнительных максимумов в высокотемпературной области.

4. Имеются и технические ошибки: например, в подписях к рисункам 4.18 – 4.31 вместо знака «градус» стоит ноль в степени. В списке литературы в источнике № 141 неверно отображены страницы, на которых размещена статья, а в № 234 не приводится название статьи.

Высказанные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертационной работы Садыкова Х.А., выполненной на высоком экспериментальном уровне и содержащей оригинальные результаты, расширяющие физические представления о природе диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических откликов твердых растворов с участием ниобата натрия и феррита висмута.

Тематика диссертации полностью удовлетворяет паспорту специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, а именно, формуле: «Основой специальности является теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях», а полученные научные результаты соответствуют пунктам 1, 2, 3 и 7 паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Представленная диссертационная работа Садыкова Х.А. на тему: «Фазообразование и связи состав – структура – свойства в сегнетоактивных материалах на основе ниобата натрия и феррита висмута» является законченной научно-квалификационной работой, в которой успешно решена задача уста-

новления закономерностей фазообразования и формирования корреляционных связей между кристаллографическими характеристиками структуры, зерненным строением и макрооткликами твердых растворов (ТР) на основе НЦМ,  $\text{BiFeO}_3$ .

Автор работы – Садыков Хизир Амирович – несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв по результатам обсуждения диссертации Садыкова Х.А. утвержден на заседании кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков ФГБОУ ВПО «Тверской государственной университет», протокол № 3 от «25» ноября 2014 г.

Заведующий кафедрой физики сегнето- и пьезоэлектриков  
Тверского государственного университета,  
доктор физико-математических наук, доцент  
Солнышкин Александр Валентинович



Секретарь кафедры  
Черешнева Надежда Никифоровна



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственной университет»  
170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.  
Тел.: (4822) 58-14-93 (доб. 108); e-mail: a.solnyshkin@mail.ru

