

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации **Павелко** Алексея Александровича «*Фазовые превращения, пьезорезонансные и релаксационные явления в сегнетоактивных средах со структурой типа перовскита*», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

К настоящему времени известно значительное число сегнетоэлектриков (СЭ) с размытым фазовым переходом, или релаксоров. Впервые этот класс материалов был открыт Г.А. Смоленским, В.А. Исуповым и другими учеными в начале 50-х годов XX века при проведении исследований сложных оксидов со структурой типа перовскита, имеющих общую формулу $A^{2-}(B'_xB''_{1-x})^{4-}O^{2-}_3$. В последние годы интерес к релаксорным СЭ вновь заметно усилился благодаря их уникальным физическим свойствам, позволившим этим материалам обрести широкое практическое применение.

В отличие от обычных сегнетоэлектриков, фазовый переход в которых характеризуется изменением структуры и свойств в точке Кюри (T_C), сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом не обладают такой точкой, в них фазовый переход происходит в некоторой области температур. В ряде кристаллов, называемых релаксорами, переход захватывает настолько широкую область температур, что не завершается вплоть до $T \rightarrow 0$ К. Аномалии различных физических свойств, связанные с размытым фазовым переходом в релаксорах, наблюдаются в широком температурном интервале, составляющем десятки градусов. В частности, это проявляется в сильном уширении пика диэлектрической проницаемости. Нестабильность кристаллической решетки, а также сосуществование высоко- и низкотемпературных фаз в широком интервале температур обуславливают уникальность физических свойств релаксорных СЭ.

Релаксорное поведение сегнетоэлектриков было обнаружено и подробно изучено во многих составах со структурой сложного перовскита, в некоторых соединениях со структурой вольфрамовой бронзы и в ряде других материалов.

Вместе с тем, несмотря на пристальное внимание исследователей к релаксорным сегнетоэлектрикам далеко не все закономерности влияния их микро- и мезоструктуры на макроскопические, в том числе важные для практических применений свойства, изучены.

В связи с этим диссертация Павелко А. А., **целью** которой стало «выявление закономерностей изменения диэлектрических, пьезоэлектрических и пирозлектрических свойств сегнетоактивных перовскитовых соединений, определяемых возникновением и эволюцией различных полярных состояний, локальных областей и кластеров», несомненно, представляется актуальной.

Для исследований были использованы следующие материалы:

1. $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) номинально чистый и модифицированный Li_2CO_3 (PFNL).

2. Твердые растворы $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PZT), с $0 < x < 0,36$.
3. Твердые растворы $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), с $0 < x < 0,50$.
4. Твердые растворы $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}xA\text{FeO}_3$, где $A = \text{Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, La}$ или Nd и $0 < x < 0,20$.
5. Твердые растворы $0,98(x\text{PbTiO}_3\text{-}y\text{PbZrO}_3\text{-}z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3)\text{-}0,02\text{PbGeO}_3$ (PMN-PZT) следующих составов: $0,37 < x < 0,57, y = 1-x-z, z = 0,05$; $0,30 < x < 0,55, y = 1-x-z, z = 0,10$; $0,11 < x < 0,50, y = 0,05, z = 1-x-y$; $0,11 < x < 0,50, y = 0,10, z = 1-x-y$ и $0,23 < x < 0,52, y = z = (1-x)/2$.

Диссертация изложена на 286 стр. Она состоит из введения, 7 разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 321 наименования, 2 приложений, 167 рисунков и 15 таблиц. Список публикаций автора (77 наименований) приведен в приложении А.

Работа **хорошо апробирована**. Ее основные результаты были представлены на многочисленных международных и российских конференциях и семинарах, опубликованы в 77 научных трудах, 34 из которых в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus.

Диссертация отвечает паспорту специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния». Ее *автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации* и адекватно отражает полученные в работе результаты. Публикации соискателя соответствуют изложенному материалу.

Во введении соискателем обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и поставлены основные задачи, определены объекты исследования, отмечены новизна и практическая ценность полученных результатов. Отмечен личный вклад автора. Изложены основные научные положения, выносимые на защиту.

Первый раздел содержит литературный обзор по теме исследования. Приведены известные данные о материалах на основе твердых растворов систем PMN-PT, PZT и других многокомпонентных сегнетоэлектриков. Описаны релаксационные и пьезоэлектрические свойства подобных объектов.

Представлены сведения об известных мультиферроиках с различной природой магнитоэлектрического взаимодействия.

Рассмотрены достоинства и недостатки феррита висмута и феррониобата свинца с точки зрения перспектив создания на их базе высокотемпературных магнитоэлектрических материалов.

Во втором разделе изложена процедура приготовления образцов исследуемых материалов, а также изложены экспериментальные методы их изучения.

Образцы твердых растворов PbTiO_3 - PbZrO_3 , $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$, $0,98(x\text{PbTiO}_3\text{-}y\text{PbZrO}_3\text{-}z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3)\text{-}0,02\text{PbGeO}_3$ получали по обычной двухстадийной керамической технологии.

Соединения BiFeO_3 и PFN синтезировали методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов с последующим спеканием по обычной керамической технологии.

Твердые растворы $(1-x)\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ готовили с элементами колумбитного метода. В качестве исходных компонентов использовали предварительно синтезированный ниобат магния MgNb_2O_6 и оксиды свинца и титана.

Образцы системы $0,98(x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3)-0,02\text{PbGeO}_3$ с $0,37 < x < 0,57$ были получены по обычной керамической технологии: твердофазный двухстадийный синтез с последующим спеканием. В ряде случаев применяли элементы колумбитной технологии.

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3. Высокотемпературные исследования проводилось на автоматическом дифрактометре АДП-1.

Определение плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в октане.

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости проводили в температурном диапазоне от 10 - 973 К на специальных стендах, созданных на основе стандартных измерительных приборов и устройств.

Описаны методики изучения пьезоэлектрических и электромеханических свойств образцов в широком интервале температур.

Третий раздел посвящен исследованию твердых растворов PMN-PT, с использованием резонансной пьезоэлектрической импеданс – спектроскопии и диэлектрической спектроскопии. Показана возможность индукции слабым постоянным электрическим полем электромеханического отклика в керамическом PMN в интервале температур $T = 80 - 400$ К.

Изучена температурная эволюция пьезорезонансных максимумов, наблюдаемых в ходе нагрева в условиях, когда к образцу приложено смещающее поле ($E = 40$ кВ/м).

Показано, что максимум мнимой компоненты диэлектрической проницаемости следует эмпирическому закону Фогеля – Фулчера.

Установлена граница на E - T фазовой диаграмме магнониобата свинца, отделяющая область в которой может быть индуцирован электрическим полем электромеханический отклик.

Анализ релаксации диэлектрической проницаемости показал, что она может быть описана с использованием эмпирического закона Фогеля – Фулчера. Были определены концентрационные зависимости температуры Фогеля – Фулчера и энергии активации времени релаксации для твердых растворов PMN-PT.

В четвертом разделе описаны результаты исследования пьезоэлектрических, акустических, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в интервале концентраций $0 < x < 0,36$. На основании их анализа, а также данных рентгеноструктурного эксперимента сделаны уточнения фазовой $T - x$ диаграммы системы PZT.

Обсуждаются диэлектрические свойства твердых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Изложены результаты изучения влияния длительных термических воздействий при $T \geq 720$ К на температуру переходов из антисегнетоэлектрической в полярную фазу в керамиках $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с содержанием PbTiO_3 от 0,02 до 0,05. Обнаружено влияние высокотемпературной термообработки на температуры фазовых переходов из параэлектрической в сегнетоэлектрическую, а затем в антисегнетоэлектрическую фазу.

В пятом разделе представлена совокупность данных относительно структуры, диэлектрических и электромеханических свойств твердых растворов многокомпонентной системы $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbGeO}_3$ для широкого интервала температур. Построены концентрационные фазовые диаграммы при комнатной температуре для двух разрезов системы. Установлено, что добавление к цирконату – титанату свинца 5 мол.% магнониобата свинца незначительно увеличивает ширину области морфотропного фазового перехода и сдвигает её на 2.5 мол % в сторону PbZrO_3 , введение 15 мол % $\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3$ смещает морфотропную границу фаз приблизительно на 6 мол. % в сторону PbZrO_3 и увеличивает её ширину в полтора раза.

В шестом разделе рассмотрены результаты экспериментальных исследований релаксации диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрического отклика и поляризационных свойств сегнетомагнетиков феррита висмута и феррониобата свинца в широком интервале температур. Обсуждается релаксация диэлектрического отклика и существование пьезоэлектрической активности значительно выше перехода в параэлектрическую фазу.

В случае феррониобата свинца обнаружено, что зависимость позиции максимума диэлектрической проницаемости от частоты измерительного поля в ограниченном диапазоне частот может быть описана законом Фогеля - Фулчера.

Изучены процессы переключения поляризации феррониобата свинца в широком интервале температур. Получены зависимости остаточной поляризации и коэрцитивного поля от числа циклов переключения.

Дополнительно исследованы диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики $(1-x)\text{PbFeFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ в интервале $0 \leq x \leq 0,08$.

Значительная часть раздела посвящена исследованиям фазового состава, микроструктуры, диэлектрических, магнитных и теплофизических свойств керамического феррита висмута, легированного различными редкоземельными элементами: Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Tm, Lu.

В седьмом разделе обсуждаются свойства полученных в рамках данной работы материалов, с точки зрения их практического применения.

В заключении сформулированы основные результаты выводы по диссертации.

На основании проведенных экспериментальных исследований соискателем получен ряд важных, принципиально **новых результатов**:

1. Установлено, что в твердых растворах $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ с ростом x наблюдается линейное возрастание температуры Фогеля - Фулчера и уменьшение энергии активации процесса диэлектрической релаксации, которая стремится к насыщению при $x = 0,30$.

2. Продолжительный термический отжиг при температурах $T > 720$ К образцов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с содержанием PbTiO_3 от 2 до 5 мол. % приводит к повышению температуры фазового перехода из антисегнетоэлектрической в промежуточную сегнетоэлектрическую фазу.

3. Методами диэлектрической спектроскопии и резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии выявлены признаки релаксорного поведения номинально чистого и модифицированного карбонатом лития керамического феррониобата свинца.

4. Синтезированы новые материалы на основе твердых растворов PZT и PMN-PT с оптимальным сочетанием пьезоэлектрических, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств для применения в качестве чувствительных элементов в пиро- и пьезоэлектрических датчиках, отличающихся высокой стабильностью в диапазоне температур от 300 до 513 К.

5. В твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ уточнена линия температур фазовых переходов $R3c \rightarrow R3m$. Обнаружена высокотемпературная аномалия упругого модуля в интервале $0,08 < x < 0,12$.

6. Установлено, что температура фазовых переходов $R3c \rightarrow R3m$ в твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ увеличивается линейно с увеличением x в однофазной области ($0,05 < x < 0,20$) и уменьшается ступенчато на при $x > 0,20$.

7. Экспериментально обнаружено, что температурная зависимость объема кристаллической ячейки $\text{Bi}_{0,9}\text{Dy}_{0,1}\text{FeO}_3$ имеет вид «дьявольской лестницы».

Отметим, что полученные в работе результаты представляются **достоверными**, а выводы и основные положения, выносимые на защиту - **обоснованными**, что, в частности обеспечивается использованием апробированных экспериментальных методик, воспроизводимостью полученных результатов и их соответствием основным законам физики твердого тела, а также известным литературным данным.

Диссертация Павелко А. А. имеет важное **практическое значение**.

Наиболее значимыми практическими результатами, на наш взгляд, являются разработанные новые материалы на основе твердых растворов PZT и PMN-PT с оптимальным сочетанием пьезоэлектрических, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств для применения в качестве чувствительных элементов в пиро- и пьезоэлектрических датчиках, отличающихся высокой стабильностью в диапазоне температур от 300 до 513 К.

А именно:

- многослойный пьезоэлектрический чувствительный элемент на основе сегнетоэлектрика-релаксора PMN-PT, отличающийся повышенным соотношением сигнал/шум;
- пьезокерамический материал на основе титаната свинца, содержащий в составе свинец, ниобий, барий, магний, никель и цинк, для использования в низкочастотных приемных устройствах;
- пьезокерамический материал на основе ниобатов натрия-калия, который целесообразно использовать в среднечастотных радиоэлектронных устройствах, работающих в режиме приема, в том числе в трансдукторах ультразвуковых передатчиков;
- пьезокерамический материал на основе оксидов свинца, титана, ниобия, магния, германия, циркония, перспективный для использования в электромеханических преобразователях;

Полученная в ходе работы над диссертацией совокупность экспериментальных данных представляют интерес для лабораторий и научных центров, занимающихся проблемами сегнетоэлектричества.

Таковыми центрами, в частности, являются: ИК РАН (г. Москва), Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН, Институт физики ЮФУ (г. Ростов – на – Дону), Воронежский государственный университет, Тверской государственный университет, ФТИ РАН им. Иоффе, г. С.-Петербург, Московский технологический университет (МИЭРА) и др.

Вместе с тем, работа не лишена **недостатков**, некоторые из которых отмечены ниже.

1. Цель работы сформулирована следующим образом: «выявить закономерности изменения диэлектрических, пьезоэлектрических и пьезоэлектрических свойств сегнетоактивных перовскитовых соединений и ТР, определяемые возникновением и эволюцией различных полярных состояний, локальных областей и кластеров, выбрать на этой основе новые составы, перспективные с точки зрения практического применения».

Вместе с тем, исчерпывающая информация о «*локальных областях*» и «*кластерах*», позволяющая судить о их наличии и влиянии на макроскопические свойства исследуемых материалов, либо не приведена, либо носит гипотетический характер.

2. В работе не представлены сведения о погрешностях измерений экспериментально определяемых физических величин.

3. На стр. 62 можно прочесть: «На фазовой $E - T$ -диаграмме керамики магнониобата свинца в полях E , значительно ниже поля индуцирования сегнетоэлектрической фазы, существует граница, разделяющая два смешанных полярных состояния типа неэргодический релаксор – дипольное стекло...».

Однако, убедительные доказательства, касательно перехода магнониобата свинца в состояние дипольного стекла в тексте диссертации не представлены.

4. Подраздел 4.1.1 называется «Особенности рентгенограмм твердых растворов ромбоэдрической области системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в интервале $0,07 < x \leq 0,36$.

Вместе с тем, ни одной рентгенограммы в подразделе не представлено. Поэтому не ясно, каким образом были идентифицированы кристаллические фазы на T-x диаграмме (рис. 4.5).

5. В автореферате на стр.25 представлен рис.12 и комментарии к нему, которые отсутствуют в диссертации.

6. Полученные в диссертации значения энергии активации диэлектрической релаксации (табл. 6.1 на стр. 147) имеют физически необоснованные значения. Они на два порядка величины меньше энергии тепловых колебаний атомов решетки (kT), что принципиально не позволяет говорить о термоактивированном характере процесса релаксации.

7. В тексте присутствуют многочисленные технические и смысловые ошибки. Например:

- В разделе 4 для обозначения симметрии решетки используется Международная символика обозначения. Наряду с этим в разделе 5 (стр.126, рис.5.3 и стр. 129, рис. 5.4) и разделе 6 на стр. 162 (табл. 6.2) автор применяет оригинальную символику, которая расшифровывается значительно ниже (стр. 195).

- На стр. 135 в название подраздела введен новый термин «*Пьезодиэлектрические свойства*». Хотя реально ниже обсуждаются диэлектрические и пьезоэлектрические свойства материала.

- В подписи к рис. 6.2. можно прочитать: «Зависимости логарифма частоты переменного измерительного сигнала ω от температуры максимумов зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, \omega)$ для керамики PFN...».

Здесь, очевидно, нарушена причинно-следственная связь. Частота измерительного напряжения не может зависеть от температуры максимумов диэлектрической проницаемости.

- В пункте 3 «Основных результатов и выводов» можно прочитать: «...происходит ... ослабление случайных электрических полей, энергии которых становится недостаточно для конкуренции с СЭ доменной структурой в рамках отдельных кристаллитов.» Возникает вопрос – как электрические поля могут конкурировать с доменной структурой?

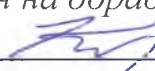
Вместе с тем, сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации Павелко А. А. Работа содержит новые научные результаты и является полноценным научным исследованием в области физики сегнетоэлектриков.

Диссертация «*Фазовые превращения, пьезорезонансные и релаксационные явления в сегнетоактивных средах со структурой типа перовскита*» является завершенной научно-квалификационной работой, которая выполнена на высоком научном уровне и соответствует требованиям действующего «Положения о присуждении ученых степеней в ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", предъявляемым к диссертациям на соискание ученой

степени доктора физико-математических наук, а ее автор - Павелко Алексей Александрович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

24.11.2023

Согласен на обработку моих персональных данных:

 Коротков Леонид Николаевич,
доктор физико-математических наук по специальности
01.04.07 Физика конденсированного состояния, профессор,
ФГБОУ ВО "Воронежский государственный технический университет" Министерства науки и высшего образования РФ,
кафедра "Твердотельной электроники", профессор,
официальный оппонент

Подпись Короткова Л.Н. удостоверяю
Ученый секретарь ученого совета ВГТУ



Трофимов В.П.

Воронежский государственный технический университет. Адрес:
394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84
Тел. +7(960) 118-17-48; e-mail: l_korotkov@mail.ru