ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации **Швецовой** Натальи Александровны *«Анизотропия электромеханических свойств и нелинейные процессы в текстурированных и пористых сегнетопьезокерамиках на основе твердых растворов ниобата калия-натрия и цирконата-титаната свинца»*, представленную на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Пьезокерамические материалы в настоящее время широко применяются в качестве активных элементов актюаторов, гидрофонов, ультразвуковых преобразователей, а также устройств диагностики и неразрушающего контроля и т.д. Вместе с тем, сфера их практическое использования ограничивается рядом сложностей, связанных с тем, что большинство активных диэлектрических материалов обладают нелинейностью, дисперсией электромеханического отклика и рядом других специфических особенностей.

Для повышения эксплуатационных характеристик пьезоэлементов целесообразно создание новых и усовершенствование существующих пьезокерамических материалов. Это достигается разработкой новых пьезокерамик с высокими техническими характеристиками и прогнозируемыми свойствами. Данные разработки сопровождаются поиском связи между составом, микро- и мезоструктурой материалов и их физическими свойствами и являются чрезвычайно важной материаловедческой задачей, тесно связанной с проблемами физики конденсированного состояния вещества.

В связи с этим диссертация *Н.А. Швецовой*, основной **целью** которой стало установление связи между микро- и мезоструктурными особенностями и комплексными электромеханическими свойствами текстурированных и пористых пьезокерамических материалов на основе твердых растворов ниобата калия-натрия и цирконата-титаната свинца, выявление физических механизмов, определяющих характер электрополевых и временных зависимостей комплексных электромеханических свойств исследуемых материалов под действием постоянных электрических полей, определение особенностей электромеханического гистерезиса и процессов переключения поляризации, несомненно, представляется **актуальной** в области физики конденсированного состояния.

В соответствии с поставленной целью диссертантом с использованием широкого круга объектов и методов исследования был решен **ряд задач**, включающий:

- изготовлены образцы на основе твердых растворов ниобата калия-натрия и цирконата-титаната свинца с различной степенью кристаллической текстуры и пористости;

- изучены кристаллическая, микро- и доменная структуры плотных и пористых пьезокерамиках методами электронной и атомно-силовой микроскопии;

- проведены измерения физических свойств различных керамик на основе твердых растворов ниобата калия-натрия и определено влияние кристаллической текстуры на анизотропию диэлектрических, упругих и электромеханических свойств горячепрессованной керамики;

- выполнены измерения диэлектрических, упругих и электромеханических параметров, а также их частотных зависимостей методом анализа пьезорезонансных спектров;

- установлены физические механизмы, ответственные за аномальную упругую и электромеханическую дисперсию в плотных и пористых пьезокерамических образцах;

- установлены физические механизмы, определяющие зависимость действительных и мнимых частей диэлектрических, упругих и электромеханических параметров исследуемых материалов;

- выявлены связи кристаллической структуры, особенностей микро- и мезоструктуры с электромеханическими свойствами плотных и пористых пьезокерамик и др.

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения, библиографического списка из 150 наименования, изложенных на 181 странице, включая 69 рисунков, 11 таблиц и списка публикаций автора.

Работа **хорошо апробирована**. Ее основные результаты были представлены на 18 международных и российских конференциях и семинарах, опубликованы в 42 научных трудах. Список авторских публикаций включает 27 научных статей, 11 глав в коллективных монографиях, а также 4 патента на изобретения. Тридцать четыре научные работы опубликованы в изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science.

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. Приведены сведения о публикациях, апробации работы, ее структуре и объеме.

Первый раздел содержит литературный обзор по теме диссертации. Представлены общие сведения по вопросам, касающимся разработки и способов изготовления сегнетоэлектрических материалов, а также описаны методы исследования керамических и композиционных сегнетоэлектрических материалов, основанные на использовании стандартов по пьезоэлектричеству IRE и IEEE, пьезоэлектрического резонансного анализа, а также электромеханической характеризации пьезоматериалов и силовой микроскопии пьезоотклика в дополнении со сканирующей электронной микроскопией.

Во втором разделе изложены результаты рентгеноструктурного анализа, исследований микроструктуры и доменной структуры сегнетокерамики $(Na_{0.48}K_{0.52})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ + 0.8 масс.% CdO + 0.5 масс.% MgO, изготовленной методом горячего прессования, представлены наборы комплексных диэлектрических, электромеханических, упругих параметров исследованного материала и их частотные зависимости в диапазоне частот от 100 кГц до 70 МГц.

Выявлено, что исследуемые образцы обладают орторомбической пространственной решеткой с параметрами a = 5.700Å, b = 5.631Å, c = 3.95Å. Сравнение дифрактограмм, полученных с поверхностей образцов, параллельных и перпендикулярных оси горячего прессования, а также контрольных порошков, полученных из перетертых образцов, показало наличие кристаллической текстуры, ось которой параллельна оси давления при горячем прессовании. Степень ориентации кристаллитов составляет около 30%. Пластинчатые кристаллиты преимущественно ориентированы развитыми гранями в плоскости образца, перпендикулярной оси давления при горячем прессовании.

Методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика установлено, что кристаллиты поляризованных образцов обладают сложной доменной структурой. Преимущественно реализуется слоистая структура 60°- и 120°-ных доменов.

Результаты измерений электромеханических свойств показали, что образцы, вырезанные перпендикулярно оси давления при горячем прессовании, обладают более высокими значениями диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических коэффициентов в сравнении с образцами, ориентированными параллельно оси давления.

Обнаружено, что в области частот до 40 МГц отмечен рост толщинного коэффициента электромеханической связи, который автор связывает с влиянием кристаллической текстуры керамики. На более высоких частотах наблюдается его резкое падение.

Третий раздел посвящен исследованию микроструктуры и электромеханических характеристик пористой пьезокерамики состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ + 1 масс. % Nb_2O_5 с относительной пористостью p в интервале от 0 до 50%.

Для изготовления образцов применялись методы обычного спекания и выжигания порообразователя. Полученные пористые пьезокерамики характеризуются случайным распределением пор с размерами 10 - 30 мкм. Плотная пьезокерамика, изготовленная обычным способом, характеризуется хаотичной упаковкой зерен с размерами от 3 - 10 мкм.

СЭМ анализ микроструктуры показал, что для пористых образцов характерно наличие мезоструктурных квазистержневых элементов, образованных группами кристаллитов по толщине образца, и определяющих основные особенности электромеханических свойств пьезокерамики.

Установлено, что зависимости упругих, диэлектрических и электромеханических свойств пьезокерамики от пористости характеризуются уменьшением жесткости и ослаблением механического зажатия пьезокерамического каркаса в поперечном направлении и ростом электромеханических потерь.

Основным фактором, определяющим электромеханические, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства пористой пьезокерамики является наличие квазистержневых элементов.

Исследование частотных зависимостей комплексных параметров показало, что дисперсия модуля упругости $C_{33}{}^D$ различна для плотной и пористой пьезокерамик. Дисперсия $C_{33}{}^D$ для плотной керамики носит обычный характер и практически линейно увеличивается с частотой. Для пористых образцов характерно уменьшение $C_{33}{}^D$ с частотой.

Частотные зависимости коэффициента электромеханической связи k_t для плотной и пористой керамик существенно отличаются. При этом абсолютные значения k_t для пористых образцов значительно выше.

В четвертом разделе представлены результаты исследования процессов переключения поляризации, а также доменно-ориентационных и релаксационных процессов в пористых и плотных керамических образцах ЦТС в электрическом поле.

В подразделе 4.1 сделан анализ пьезорезонансных спектров для толщинной и радиальной мод колебаний тонких дисков состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ + 1 масс. % Nb_2O_5 в области слабых постоянных электрических полей.

Дополнительная поляризация образца при положительном подаваемом напряжении (векторы $\boldsymbol{P}$ и поля $\boldsymbol{E}$ совпадают) способствует увеличению упругости $C_{33}{}^D$ и коэффициента электромеханической связи k_p в силу

смещений 90° -ных доменных стенок, приводящих к увеличению остаточной поляризации. В условиях, когда векторы $\boldsymbol{P}$ и $\boldsymbol{E}$ противоположны, происходит уменьшение $C_{33}{}^{D}$ и k_p в следствие деполяризации образца.

Установлено, что изменение $C_{33}{}^{D}$ и k_p в результате приложения постоянного электрического поля $\boldsymbol{E}$ носит релаксационный характер, обусловленный смещениями 90°-ных доменных стенок и процессами закрепления доменных стенок и экранирования приложенного поля объемными зарядами.

В подразделе 4.2 изложены особенности диэлектрического и электромеханического гистерезисов в сильных электрических полях в пористой сегнетокерамике состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ + 1 масс. % Nb_2O_5 (относительная пористость p= 24%) в сравнении с плотной керамикой такого же состава. Петли диэлектрического гистерезиса и деформации развертывали в синусоидальном электрическом поле напряженностью до 4 кВ/мм на частотах 0.01 - 5 Гц.

Анализ петель гистерезиса P-E плотных и пористых образцов показал, что значения коэрцитивного поля E_C, остаточного электрического смещения Dr и смещения насыщения Ds для пористого образца намного меньше, а петля гистерезиса более насыщена. Значения коэрцитивного поля E_C составляют 1.31 МВ/м и 1.0 МВ/м для плотных и пористых образцов соответственно.

Значительное уменьшение коэрцитивного поля E_C для пористой керамики связано с особенностями ее микро- и доменной структуры. Снятие механического зажатия зерен пьезокерамического каркаса, лежащих на поверхности пор, и меньший размер зерна пористой СПК облегчает смещения 90°-ных доменных стенок, что и приводит к уменьшению коэрцитивного поля.

Коэрцитивное поле E_C для плотной и пористой СПК, убывают с уменьшением частоты измерительного поля.

Проведен сравнительный анализ петель деформации S-E плотной и пористой СПК, измеренных на частотах 0.01 и 1 Гц.

Образцы пористой СПК, несмотря на значительно меньшие значения остаточной поляризации Pr и поляризации насыщения Ps, демонстрируют высокие значения индуцированной электрическим полем деформации S. Таким образом, несмотря на меньшие значения остаточной поляризации Pr и поляризации насыщения Ps, относительные деформации S при переключении пористой и плотной пьезокерамики приблизительно одинаковы.

В заключении сформулированы основные результаты выводы по диссертации.

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

1. Возникновение кристаллической текстуры, сформировавшейся в процессе горячего прессования, сегнетопьезокерамики состава $(Na_{0.48}K_{0.52})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ + 0.8 масс. % CdO + 0.5 масс. % MgO, проявляющейся в преимущественной ориентации пластинчатых кристаллитов, вдоль оси горячего прессования.

2. Показано, что специфическая дисперсия упругого модуля C_{33}^{D} и коэффициента электромеханической связи k_t, а также их анизотропия в горячепрессованной пьезокерамике $(Na_{0.48}K_{0.52})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ + 0.8 масс.% CdO + 0.5 масс.% MgO определяются особенностями кристаллической текстуры и доменной структуры кристаллитов.

3. Диэлектрические, упругие и электромеханические свойства пористой пьезокерамики $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ + 1 масс. % Nb_2O_5 определяются структурой жесткого пьезокерамического каркаса, характеризующегося наличием мезоструктурных квазистержневых элементов, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в определенных направлениях.

4. Пористая сегнетопьезокерамика состава $Pb_{0.95}Sr_{0.05}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ + 1 масс.% Nb_2O_5, несмотря на значительно меньшие значения остаточной поляризации и поляризации насыщения, демонстрирует высокие значения механической деформации при переключении поляризации, сравнимые с деформацией плотной сегнетопьезокерамики одинакового состава, что связано с равенством величин обратного пьезомодуля d_{33} и большей упругой податливостью S_{33}^{D} пористой сегнетопьезокерамики, обусловленными мезоструктурными особенностями пьезокерамического каркаса.

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 *Швецовой Н.А.* имеет важное ***практическое значение***.

Наиболее значимыми практическими результатами, на наш взгляд, являются:

а) разработанный способ получения и изготовления новых пьезоэлектрических материалов и пьезоэлементов на их основе;

б) определение полного набора параметров пористых и бессвинцовых горячепрессованных пьезокерамик и их частотных зависимостей в широком частотном диапазоне.

Полученные экспериментальные результаты и установленная связь между мезоструктурными особенностями и комплексными электромеханическими свойствами текстурированных и пористых керамик на основе КННТ и ЦТС могут быть использованы при разработке, создании и эксплуатации новых типов функциональных материалов и устройств акустоэлектронной техники.

Полученная в ходе работы над диссертацией совокупность экспериментальных данных представляют интерес для лабораторий и научных центров, занимающихся проблемами сегнетоэлектричества. Такими 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. В работе не представлены сведения о погрешностях измерений экспериментально определяемых физических величин.

2. На стр. 12 автореферата автор пишет: «…из таблицы 1 видно, что текстурированная керамика КННТ обладает высокими значениями пьезо- и электромеханических параметров… по сравнению с керамикой, не обладающей кристаллической текстурой».

Однако, сведения о не текстурированной керамике не представлены, что затрудняет проведение сравнительного анализа.

3. На стр. 129-132, обсуждая электрополевые зависимости упругого модуля и коэффициента электромеханической связи, автор утверждает: «Такое поведение вызвано реализацией всех возможных для данного поля обратимых смещений 90°-ных доменных стенок…».

На наш взгляд движение доменных стенок в данной ситуации не является обратимым, о чем свидетельствует гистерезисный характер зависимостей $C_{33}{}^{D}$(E) и k_p(E) на рис 4.11 и 4.12.

4. На стр. 146 автор пишет: «…коэрцитивное поле E_C, а также значения остаточного электрического смещения Dr и смещения насыщения Ds … убывают с уменьшением частоты вследствие снижения подвижности доменных стенок и их закрепления дефектами и носителями объемного заряда».

Такое утверждение не является корректным, поскольку подвижность доменных границ не зависит от частоты измерительного поля, а в значительной степени определяются их взаимодействием с дефектами решетки.

5. В тексте присутствуют технические ошибки. Например: В подписях к рис. 4.21 и 4.22 читаем: «Петли гистерезиса *P-E*...». Реально приведены «*D-E* петли гистерезиса».

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

Диссертация «*Анизотропия электромеханических свойств и нелинейные процессы в текстурированных и пористых сегнетопьезокерамиках на основе твердых растворов ниобата калия-натрия и цирконата-титаната свинца*» 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 кандидата физико-математических наук, а ее автор – Швецова Наталья Александровна – заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

28. 03. 2024

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