УТВЕРЖДАЮ:
Первый проректор -
проректор по науке ВГТУ
Дроздов И. Г.
__2023 г.

ОТЗЫВ
ведущей организации о диссертации Малышевой Натальи Евгеньевны «Диэлектрическая релаксация в керамике ниобата лития-натрия», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности: 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

В последние годы заметно интенсифицировался поиск новых пьезоэлектрических материалов, которые могли бы представлять собой альтернативу, широко распространенным пьезоэлектрикам на основе керамик цирконата - титаната свинца. Последние, несмотря на высокие эксплуатационные характеристики, имеют существенный недостаток – они производятся с применением токсичного соединения – оксида свинца.

Создание новых бессвинцовых сегнетоэлектриков, являющихся основой пьезокерамических материалов будущего, преимущественно осуществляется путем модификации ряда известных кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков различными добавками с целью улучшения их технических параметров.

Ниобат натрия ($NaNbO_3$) – один из наиболее перспективных в этом отношении материалов. Он является известным сегнетоэлектриком, интерес к которому и твердым растворам на его основе не ослабевает до настоящего времени.

Вместе с тем, этот материал не обладает достаточными для практического применения значениями наиболее важных в техническом отношении параметров. С целью их достижения к настоящему времени проведено большое число экспериментальных исследований, посвященных синтезу и изучению многокомпонентных систем на основе $NaNbO_3$, включая систему $(1-x)NaNbO_3$ - $xLiNbO_3$.

Большая часть их в случае $(1-x)NaNbO_3$ - $xLiNbO_3$ посвящена изучению фазовых состояний и диэлектрических свойств материалов для достаточно узкого

интервала концентраций x < 0,14. Наряду с этим, электрофизические свойства ниобата натрия - лития для широкого интервала концентраций практически не были исследованы. Поэтому тема диссертации, посвященной получению и исследованию диэлектрических свойств образцов керамических материалов ниобата натрия - лития, несомненно, является **актуальной**.

В соответствии с целью были решены следующие задачи:

1. Получены образцы керамики $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ с различными значениями *x*: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 и 0,9.

2. Исследованы диэлектрические свойства керамик $Li_xNa_{1-x}NbO_3$ в зависимости от соотношения Li/Na и выбраны составы для получения образцов с сегнетоэлектрическими свойствами.

3. Получены образцы пористой керамики $Li_xNa_{1-x}NbO_3$.

4. Изучено влияние пор на диэлектрические свойства образцов пористой керамики $Li_{0,10}Na_{0,90}NbO_3$.

Диссертация по **структуре и содержанию** отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Она содержит 166 страниц основного текста, 99 рисунков, 15 таблиц, список литературы насчитывает 126 наименований.

Результаты исследований хорошо апробированы. Они были представлены на международном симпозиуме «Нанофизика и Наноматериалы» (НиН- 2019), ноябрь 2019 г., г. Санкт-Петербург; «XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков» (ВКС-XXII), август 2021г., г. Екатеринбург; XV Международной конференция по релаксационным явления в твердых телах (RPS-XXV), сентябрь 2022 г., г. Воронеж.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Во введении сформулированы цели задачи, решаемые в работе, показана их актуальность, новизна и практическая значимость. Изложены основные положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов. Представлены сведения о структуре и объеме диссертации. Приведена информация об апробации материалов диссертации, публикациях, выделен личный вклад автора.

В первой главе сделан обзор современного состояния исследований по теме диссертации. В ней рассмотрены основные свойства объектов исследования.

Представлено описание микроструктуры сегнетоэлектрических керамических материалов. Приведены результаты изучения основных структурных и диэлектрических характеристик $NaNbO_3$, а также материалов на его основе: ниобата калия-натрия, ниобата натрия -лития. Рассмотрена Т-х фазовая диаграмма ниобата натрия.

Во второй главе представлены сведения об использованных в работе экспериментальных методиках по исследованию мезоструктуры материалов и их диэлектрических свойств. Описаны подходы к анализу диэлектрического отклика. Приведены сведения о феноменологической теории собственных сегнетоэлектрических фазовых переходах и диэлектрическом отклике вблизи точки Кюри.

В конце главы рассмотрена методика расчёта погрешностей при косвенных измерениях.

Третья глава посвящена вопросам получения керамических образцов ниобата натрия-лития. Их изготовление осуществлялось по традиционной керамической технологии с использованием метода твердофазного синтеза. Сначала синтезировали порошки $NaNbO_3$, и $LiNbO_3$, а затем после тщательного перемешивания спрессовывали образцы в форме дисков и спекали при температуре 1100 С. Описана методика изготовления пористой керамики ниобата натрия-лития.

Четвертая глава содержит результаты исследования кристаллической структуры и мезоструктуры, приготовленных керамических материалов, а также их диэлектрических свойств в широком интервале температур на частотах 1 Гц – 5 МГц.

Исследования выявили заметное влияние соотношения Li/Na в составе керамики ниобата лития-натрия на размеры и структуру зерен.

На основе результатов рентгенофазового анализа образцов с концентрацией ниобата лития 10 и 40 % показано, что основная фаза *Pnma* образца $0{,}9NaNbO_3$ - $0{,}1LiNbO_3$, соответствует фазе Q керамики ниобата натрия. Тогда как основная фаза *R*3*c* образца $0{,}6NaNbO_3$ - $0{,}4LiNbO_3$, соответствует структурной N фазе керамики ниобата натрия.

Проведенные исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, позволили соискателю прийти к заключению о наличии сегнетоэлектрических свойств у образца $0{,}9NaNbO_3$ - $0{,}1LiNbO_3$.

Пятая глава посвящена исследованию зависимости электрофизических свойств керамики $0{,}9NaNbO_3$ - $0{,}1LiNbO_3$ от удельного объема пор. Изображения поверхности образцов пористой керамики, полученные на растровом электронном микроскопе, показали, что зерна имеют неправильную форму, плотно прилегают друг к другу. Размеры зерен составляет от 2 до 10 мкм. Размеры пор в несколько раз превышает их.

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости образцов наблюдается максимум, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу, позиция которого не зависит от объема, занимаемого порами. Вместе с тем, обнаружено, что увеличение последнего приводит к снижению диэлектрической проницаемости материала.

Подробно изучена дисперсия диэлектрического отклика и электрической проводимости. В частности, установлено, что энергия активации прыжковой проводимости увеличивается с ростом концентрации пор от 0,48 эВ для монолитного образца, до 0,98 эВ для образца с объемной долей пор около 0,4.

Новизна исследований и результатов работы

На основании анализа экспериментальных результатов автором диссертации получен ряд важных, принципиально ***новых научных результатов***, среди которых наиболее интересными, на наш взгляд, являются следующие:

1. Показано, что при структурном фазовом переходе происходит изменение энергии активации электрической проводимости исследованных материалов.

2. Установлено, что изменение соотношения Li/Na в ниобате натрия – лития в сторону увеличения Li, приводит к исчезновению сегнетоэлектрических свойств материала.

3. Экспериментально определена зависимость энергии активации прыжковой проводимости в пористом ниобате натрия – лития от удельного объема пор.

Диссертация Н.Е. Малышевой имеет важное ***практическое значение***.

Автором проведено систематическое экспериментальное исследование влияния состава на диэлектрические свойства системы ниобат натрия – лития в широком

интервале концентраций. Получена совокупность данных о диэлектрической проницаемости составов с $x \approx 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.9$.

Разработана лабораторная технология получения пористых образцов твердых растворов ниобат натрия – лития.

Полученные в ходе выполнения работы результаты могут быть востребованы на предприятиях и научных центрах, занимающихся созданием изделий электронной техники. К числу таковых следует отнести, например, НПО «Аврора» (г. Волгоград), ОАО «НИИ Элпа», (г. Зеленоград), Московский институт радиотехники, электроники и автоматики (университет), СПб ГЭТУ «ЛЭТИ» (С.-Петербург).

Практическая ценность работы заключается в том, что полученные данные составляют новую научную информацию о электрофизических свойствах керамик системы ниобат натрия – лития, а разработанная в диссертации лабораторная технология получения пористой керамики на основе твердого растворов $Na_{0,9}Li_{0,1}NbO_3$ может быть востребована при изготовлении эффективных акустоэлектрических преобразователей на основе безсвинцовых пьезоэлектрических элементов.

Достоверность результатов и **научная обоснованность** выводов, представленных в диссертации, основывается на использовании современного оборудования и методов анализа и обработки данных, воспроизводимостью результатов и их хорошим соответствием с известными литературными данными.

Общая оценка диссертации

Диссертация Малышевой Н.Е. выполнена на актуальную тему: разработка новых безсвинцовых пьезоэлектрических материалов. В ней предложен способ получения твердых растворов ниобата натрия – лития в широком интервале концентраций, включая их пористые образцы. Представлена совокупность данных о диэлектрических свойствах синтезированных материалов и проведен их анализ.

Диссертация изложена доходчивым языком, оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ к оформлению диссертаций, содержит достаточное для понимания число иллюстраций и таблиц, текст сопровождается ссылками на публикации. Опубликованные автором работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

В качестве замечаний следует отметить:

1. В работе не представлены оценки погрешностей измерений определяемых экспериментально физических величин.

2. На наш взгляд в литературном обзоре следовало бы привести и подробно обсудить T - x фазовую диаграмму твердых растворах ниобата натрия лития. Это облегчило бы соискателю интерпретацию полученных результатов.

3. На стр. 95 говорится: «… установлено, что основная фаза *Pnma* образца LNN0.1, соответствует минералу луешиту…. Тогда как основная фаза *R*3*c* образца LNN0.4 соответствует структурной N фазе керамики ниобата натрия».

Возникает вопрос – были ли помимо «основных фаз» другие и в каком объеме?

4. На рис. 4.5 изображены частотные зависимости действительной и мнимой компонент комплексной диэлектрической проницаемости образцов исследуемых материалов.

Не ясно, при какой температуре осуществлялись измерения?

Еще вопрос. Видно, что на низких частотах зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости носят осциллирующий характер, причем в ряде случаев, диэлектрические потери отрицательны.

Воспроизводятся ли данные кривые при повторных измерениях?

5. В тексте диссертации встречаются стилистические и смысловые ошибки, а также неточности, затрудняющие восприятие написанного.

Например, в пункте 6 выводов (стр. 151) читаем: «Колебания ионов в структурной N (*R*3*c*) фазе приводят к существованию флуктуаций диэлектрической проницаемости у образцов LNN0.1 на низких частотах. При структурном фазовом переходе с исчезновением N (*R*3*c*) фазы, флуктуации прекращаются».

Вместе с тем, отмеченные недостатки не снижают положительного впечатления от работы.

Заключение

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную для науки и практических применений тему. Диссертация по всем параметрам соответствует требованиям ВАК РФ, паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и критериям «Положения о присуждении ученых» степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 (в редакции 2018 г).

Автор диссертации «Диэлектрическая релаксация в керамике ниобата лития-натрия» Малышева Наталья Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертация Малышевой Н. Е. была заслушана и обсуждена на заседании кафедры твердотельной электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный технический университет» 6 марта 2023 г. (протокол № 11).

На заседании присутствовало 20 человек из 28 сотрудников кафедры. Результаты голосования по проекту отзыва: «за» - 20 ,«против» - 0, «воздержалось» - 0.

Отзыв подготовил профессор кафедры твердотельной электроники ВГТУ

д.ф.-м.н., профессор Коротков Леонид Николаевич

И.о. заведующего кафедры твердотельной электроники ВГТУ

д.ф.-м.н., профессор Калинин Юрий Егорович

Адрес федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ВГТУ»): 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84.

Тел.: +7 (473) 207-22-20
e-mail: rector@cchgeu.ru