

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по науке и  
инновациям ВГТУ

\_\_\_\_\_ Башкиров А.В.

ноября \_\_\_\_\_ 2023 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертации **Али Майс** «Особенности диэлектрических свойств сегнетоэлектрической керамики ниобата 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. Эти соединения, несмотря на высокие эксплуатационные характеристики, имеют существенный недостаток – они производятся с применением токсичного оксида свинца.

Создание новых бессвинцовых сегнетоэлектриков, являющихся основой пьезокерамических материалов будущего, преимущественно осуществляется путем модификации ряда известных кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков различными добавками, а также путем оптимизации технологии их получения.

Ниобат натрия ( $\text{NaNbO}_3$ ) – один из перспективных в этом отношении материалов. Он является известным сегнетоэлектриком, интерес к которому не ослабевает до настоящего времени. В известной степени это связано с тем, что в  $\text{NaNbO}_3$  реализуется семь различных структурных фаз, свойства которых изучены не в полной мере.

Работ по исследованию влияние параметров технологического процесса на структуру и физические свойства этих материалов не так много.

В связи с этим тема диссертации Али Майс, **целью** которой стало нахождение условий создания образцов керамических материалов ниобата натрия, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, несомненно, является **актуальной** как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

В соответствии с целью были решены следующие задачи:

1. Изготовлены образцы керамики  $\text{NaNbO}_3$  при различных температурах синтеза и спекания;
2. Определена минимальная температура спекания, превышение которой не приводит к существенному изменению свойств образцов;
3. Исследована кристаллическая структура и диэлектрические свойства полученных образцов;
4. Проведены измерения температурных зависимостей спонтанной поляризации полученных образцов;
5. Проведен сравнительный анализ диэлектрических, поляризационных и пьезоэлектрических свойств и структурных особенностей образцов  $\text{NaNbO}_3$ , полученных при различных температурах синтеза и спекания.

Диссертация по **структуре и содержанию** отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Она состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 138 страниц основного текста, 70 рисунков, 11 таблиц, список литературы из 173 наименований.

Результаты исследований хорошо апробированы. Они были представлены на 4 международных и всероссийских конференциях и опубликованы в 5 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных.

*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. Рассмотрены Т-х фазовые диаграммы некоторых твердых растворах ниобата натрия.

**Во второй главе описана** технология получения пьезоэлектрической керамики. Рассмотрены общие подходы к изготовлению ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов методом твердофазного синтеза.

Приведены сведения о технологических режимах, использованных при получении экспериментальных образцов.

В этой же главе описаны применяемые в работе экспериментальные методики: сканирующая зондовая микроскопия, растровая электронная микроскопия (РЭМ); метод диэлектрической спектроскопии, метод Соьера – Тауэра и динамический метод изучения пироэффекта.

**Третья глава** посвящена исследованию структуры и диэлектрических свойств образцов  $\text{NaNbO}_3$ , полученных двойным синтезом при температуре 700 °С, но спеченных при различных температурах. Исследования на растровом электронном микроскопе показали, что уплотнение частиц порошка и рост зерен происходит в температурном интервале от 700 до 1100 °С. При дальнейшем увеличении температуры спекания структура зерен от температуры спекания не зависит. Методом микроскопии пьезоотклика выявлена доменная структура внутри зерен образцов керамики, спеченных при температуре 1400°С.

Проведены исследования температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости полученных материалов.

**Четвертая глава** содержит результаты исследования петель диэлектрического гистерезиса. Для образцов, полученных одностадийным синтезом, наблюдалось переключение поляризации, что свидетельствует о том, что они являются сегнетоэлектриками. У образца полученного двухстадийным синтезом сегнетоэлектрических петель в условиях эксперимента не наблюдалось. Это позволило автору идентифицировать материал как антисегнетоэлектрический.

Рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах, полученных двойным синтезом, примесной фазы  $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$  с содержанием около 10%.

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости, проведенные в температурном интервале 25°C – 600°C на частотах 1 Гц – 30 МГц, выявили заметные различия в ходе температурных зависимостей диэлектрической проницаемости исследуемых образцов.

Исследована дисперсия диэлектрического отклика в широком интервале температур. На частотах 9 – 20 МГц при температурах выше 360°C для всех образцов выявлена дисперсия диэлектрической проницаемости резонансного типа.

Анализ релаксационных процессов с помощью диаграмм  $\epsilon''(\epsilon')$  выявил три области дисперсии: Дебаевского типа, резонансного типа и «линейного» типа.

Для температур, соответствующих сегнетоэлектрической фазе, выделен процесс релаксации, обусловленный динамикой доменных границ.

Изучение пьезоэлектрического отклика предварительно поляризованных образцов показало наличие пьезоэлектрического эффекта у всех образцов, исследуемых в работе.

### **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. Присутствие в керамических образцах ниобата натрия соединения  $\text{NaNb}_{10}\text{O}_{18}$  способствует формированию антисегнетоэлектрической (**Pbcm**) фазы в кристаллитах  $\text{NaNbO}_3$ . В образцах, не содержащих примесную фазу, реализуется сегнетоэлектрическая фаза (**P21ma**).

2. В сегнетоэлектрических образцах  $\text{NaNbO}_3$  выделен релаксационный процесс, обусловленный движением доменных границ.

3. Показано, что структурный фазовый переход, наблюдаемый в керамическом  $\text{NaNbO}_3$  при температуре 370 °C является сегнетоэлектрическим фазовым переходом только у составов, полученных одностадийным синтезом.

Диссертация Али Майс имеет важное *практическое значение*.

Автором проведено систематическое экспериментальное исследование влияния параметров технологического режима на структуру кристаллической решетки и мезоструктуру керамики на основе ниобата натрия, ее диэлектрические и поляризационные свойства.

Разработана лабораторная технология получения образцов ниобата натрия, в которых в зависимости от параметров технологических режимов при комнатной температуре реализуется, либо сегнетоэлектрическая, либо антисегнетоэлектрическая фаза.

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 об электрофизических свойствах керамик на основе ниобата натрия, а разработанная в диссертации лабораторная технология получения керамики на основе ниобата натрия может быть востребована при изготовлении эффективных электромеханических преобразователей с использованием бессвинцовых 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 Майс Али выполнена на актуальную тему: разработка новых бессвинцовых пьезоэлектрических материалов. В ней предложены способы получения, как сегнето-, так и антисегнетоэлектрических керамических материалов на основе ниобата натрия. Представлена совокупность данных о структуре, диэлектрических, поляризационных и пьезоэлектрических 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. Отсутствуют оценки погрешностей измерений значений физических величин.

2. На стр. 90 автор пишет: «... основным критерием сегнетоэлектрического фазового перехода является выполнение закона Кюри-Вейсса...». Это утверждение представляется некорректным, поскольку закон Кюри – Вейсса также выполняется в случае перехода в антисегнетоэлектрическую фазу, в состояние дипольного стекла, или, когда фазовый переход вовсе не реализуется, как это имеет место в случае виртуальных сегнетоэлектриков, например,  $\text{SrTiO}_3$ .

3. На частотных зависимостях диэлектрической проницаемости в интервале температур, соответствующем R и S фазам (рис. 4.18, с.93) отчетливо наблюдается диэлектрический отклик резонансного типа. Интерпретация этого факта, изложенная на стр. 101 не дает исчерпывающего объяснения наблюдаемого эффекта, поскольку позволяет объяснить достаточно узкие резонансные аномалии.

4. В подразделе 4.2.4. сообщается о наблюдение пироэлектрического эффекта у образца, в котором при комнатной температуре реализуется антисегнетоэлектрическая фаза. Вместе с тем известно, что пироэлектрический эффект присущ только полярным диэлектрикам.

5. В тексте диссертации встречаются технические ошибки.

Например:

а. В цели работы можно прочитать: «...бессвинцовых керамических материалов ниобата натрия...». Не ясна смысловая нагрузка слова «бессвинцовых», когда и так очевидно, что ниобат натрия не содержит свинца.

б. В подразделе «1.4 Ниобаты щелочных металлов» есть параграф «1.4.1 Цирконат-титанат свинца (ЦТС)». Однако ЦТС не принадлежит к «ниобатам щелочных металлов».

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 «*Особенности диэлектрических свойств сегнетоэлектрической керамики ниобата натрия*» Али Майс заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертация Али Майс была заслушана и обсуждена на заседании кафедры твердотельной электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный технический университет» 14 ноября 2023 г. (протокол № 5).

На заседании присутствовало 20 человек из 25 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

Заведующего кафедрой твердотельной электроники ВГТУ

д.т.н., доцент

Небольсин Валерий Александрович

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](mailto:rector@cchgeu.ru)