

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Гусевой Ольги Сергеевны «ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА БАРИЯ – КАЛЬЦИЯ», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

К основным тенденциям развития современного материаловедения и физики конденсированного состояния относятся исследования и разработка способов управления функциональными свойствами диэлектрических и сегнетоэлектрических (СЭ) материалов, перспективных для разработки элементов устройств современной пьезотехники, опто- и микроэлектроники, передачи и хранения информации. Таким образом, тема диссертации Гусевой О.С., посвященной получению и исследованию диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств керамических образцов бессвинцовых твердых растворов на основе модифицированного ниобата бария–кальция $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (СВН), модифицированных перовскитами SrTiO_3 , KTaO_3 и LiTaO_3 , является актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, включает 80 рисунков, 6 таблиц, список литературы из 148 наименований и список публикаций автора.

Во **Введении** автором обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, перечислены выносимые на защиту научные положения, объекты и методы исследования, отмечена достоверность результатов, приведены сведения о публикациях по теме работы, ее

апробации, выделен личный вклад автора и раскрыта структура работы. В работе использованы современные методы исследования: диэлектрическая спектроскопия, растровая электронная микроскопия и осциллографический метод исследования петель диэлектрического гистерезиса.

В первой главе приведен литературный обзор сведений о свойствах монокристаллов и керамик на основе ниобатов со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТТВ), описан метод изучения дисперсии диэлектрической проницаемости, обоснована и сформулирована постановка задачи – получение и исследование твердых растворов на основе керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN), модифицированных SrTiO_3 , KTaO_3 и LiTaO_3 .

Во второй главе описано получение образцов твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $x=0 - 1$ (шаг $\Delta x=0.1$), представлены результаты исследований микроструктуры и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, плотности и элементного состава керамик. Получены также модифицированные керамики состава с $x=0.3$, содержащие 5 масс. % добавок SrTiO_3 , KTaO_3 и LiTaO_3 (SBN30). Изучены структурные особенности составов с использованием метода Ритвельда, рассчитаны параметры структуры и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР).

В третьей главе представлены результаты и анализ результатов исследований модифицированных керамик SBN30. Проведены температурные исследования дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и процессы переключения образцов керамики на основе SBN30, построены и проанализированы диаграммы дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости и рассчитаны наиболее вероятные времена релаксации и энергии активации. Отмечено, что отжиг образцов в параэлектрической фазе привел к изменению характера дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости на высоких частотах резонансного типа на «классическую» релаксационную, описываемую теорией Коула-Коула, а частотный диапазон проявления

релаксационной дисперсии зависит не только от состава твердого раствора на основе CBN30, но также и от температуры измерения диэлектрического спектра.

Изучены частотные и температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, построенные с помощью фазочувствительного измерителя иммитанса, осциллографическим методом исследованы также петли диэлектрического гистерезиса керамики на основе CBN30.

В результате сравнительных исследований процессов переключения керамики на основе CBN30 показано, что внедрение катионов замещения в структуру ТТВ приводит к увеличению переключаемой поляризации и к увеличению коэрцитивного поля в модифицированных образцах.

В разделе **Заключение** суммированы результаты сравнительных исследований образцов керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $x=0 - 1$, а также – керамик на основе состава с $x=0.3$, модифицированных 5 масс. % SrTiO_3 , KTaO_3 и LiTaO_3 (CBN30), обсуждены различные механизмы релаксационных процессов.

В отдельном разделе представлены основные результаты и выводы диссертационной работы. Отметим наиболее важные **новые результаты**, полученные диссертантом.

В результате проведенных исследований структуры и свойств образцов CBN, выявлены максимальная плотность и диэлектрическая проницаемость у состава $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN30).

Установлена однофазная структура всех образцов ТТВ (пространственная группа симметрии $R4bm$), равномерное распределение модификаторов SrTiO_3 , KTaO_3 и LiTaO_3 в объеме CBN30, занимающих соответствующие места в структуре типа ТТВ.

Выявлено, что внедрение в структуру керамики на основе CBN30 катионов замещения Li^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ti^{4+} или Ta^{5+} приводит к увеличению значений переключаемой поляризации и коэрцитивного поля в модифицированных образцах по сравнению с параметрами керамики CBN30.

Показано, что отжиг образцов твердых растворов на основе CBN30 при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ приводит к изменению резонансного характера дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости на высоких частотах на релаксационную, а введение SrTiO_3 в состав твердого раствора CBN30 сопровождается понижением температуры Кюри и появлением релаксорных свойств керамик. Порядок времен релаксации составов твердых растворов на основе CBN30 соответствует тепловому ионному механизму поляризации в области высоких частот и миграционной объемно-зарядовой поляризации в области низких частот.

Выявлено, что комплексная проводимость в керамиках твердых растворов на основе CBN30 характеризуется механизмом прыжковой проводимости в области низких частот (до 10^4 Гц) и большими диэлектрическими потерями на высоких частотах, а также - суперионным механизмом проводимости в керамиках CBN30, модифицированных LiTaO_3 .

По содержанию и оформлению автореферата и диссертации можно сделать ряд замечаний.

1. Не представлены расчеты параметров элементарной ячейки для твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $x=0 - 1$.

2. В разделе «Введение» диссертант указывает исследуемые составы с $x=0.1 - 0.9$, но в работе получены и исследованы составы керамики с $x=0 - 1$.

3. В текстах диссертации и автореферата при перечислении использованных катионов-модификаторов не указана их степень окисления.

4. Рисунки достаточно информативны, однако оформлены не единообразно: единицы измерений и панели обозначены то русскими, то латинскими буквами, температура приводится в градусах Цельсия или Кельвина.

5. В текстах автореферата и диссертации имеются также опечатки и стилистические неточности (в автореферате - на страницах 9, 10, 12, 16 и 17, в тексте диссертации – на страницах 9, 21, 22, 27, 31, 34, 37, 51, 55, 85, 101).

Указанные замечания и отмеченные неточности не снижают положительную оценку диссертации, в которой содержится решение задач, имеющих важное значение для развития физики конденсированного состояния.

Теоретическую и практическую значимость работы составляют полученная новая информация о влиянии модифицирующих добавок SrTiO_3 , KTaO_3 или LiTaO_3 (5 масс. %) на дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости керамик, о процессах переключения керамики твердого раствора CBN30 , а также установленная взаимосвязь этих процессов с отжигом образцов на основе CBN30 при температуре параэлектрической фазы, что позволило определить важную для практических применений роль модификаторов в формировании СЭ свойств керамики и условия стабилизации диэлектрических параметров,

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов диссертации обеспечена применением современных экспериментальных методов, использованием надежных методов анализа результатов, соответствием полученных в эксперименте результатов известным теоретическим моделям, непротиворечивостью литературным данным и хорошей теоретической подготовкой диссертанта.

Основные результаты работы опубликованы в 4-х статьях в журналах, индексируемых в RCSI и международных базах данных, доложены на 4-х Всероссийских и международных конференциях.

Автореферат написан хорошим научным языком и дает достаточно полное представление о проделанной работе и полученных результатах.

Оценивая работу в целом, следует заключить, что диссертация Гусевой О.С. является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, в которой получены новые ценные в научном и прикладном отношении результаты, и по ним сделаны вполне обоснованные выводы. По актуальности, научной новизне, уровню и объему проведенных

исследований, значимости и достоверности полученных результатов диссертация соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 (ред. от 26.10.2023), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Гусева Ольга Сергеевна заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Согласна на обработку моих персональных данных

Политова Екатерина Дмитриевна

Главный научный сотрудник Лаборатории функциональных нанокмполитов

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук».

Доктор физико-математических наук (02.00.04. Физическая химия)

Профессор

Адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

тел.: +7(909)647-45-97

E-mail: politova@nifhi.ru

Подпись Е.Д. Политовой удостоверяю

И.о. директора ФИЦ ХФ РАН

Доктор физико-математических наук Чертович Александр Викторович

Телефон: +7(495) 939-71-84

E-mail: chertov@chph.ras.ru

28.11.2023