

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
ГУСЕВОЙ Ольги Сергеевны  
на тему «Диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики  
твердых растворов на основе ниобата бария-кальция»  
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния**

**Актуальность темы.** Тематика диссертационной работы Гусевой Ольги Сергеевны «Диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики твердых растворов на основе ниобата бария-кальция» связана с поиском и исследованием новых бессвинцовых пьезоэлектрических керамических материалов, интерес к которым возрастает в последние годы в связи с необходимостью замены керамик на основе цирконата-титаната свинца из-за экологических ограничений. Одним из методов решения данной задачи является улучшение свойств уже имеющихся соединений путем введения модифицирующих добавок. В данной работе для этого был выбран относительно недавно синтезированный твердый раствор ниобата бария-кальция (CBN), имеющий структуру типа тетрагональной вольфрамовой бронзы. Данный материал является достойной альтернативой уже хорошо изученной керамике ниобата бария-стронция, так как близок к последней по структуре и физическим свойствам, но обладает более высокой температурой Кюри, что важно для практических применений.

Диссертация Гусевой О.С. посвящена сравнительному исследованию структуры и диэлектрических свойств керамики ниобата бария-кальция  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  с различными  $x$ , а также ряда образцов при  $x=0,3$  с введением модифицирующих добавок, в широком диапазоне температур, включающем температуру структурных фазовых переходов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 148 наименований. Работа изложена на 138 страницах, включает 80 рисунков и 6 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы ее цели, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, приводятся сведения о достоверности и апробации результатов исследования, личном вкладе автора, публикациях по теме диссертации.

**В первой главе**, состоящей из трех разделов, приведены литературные данные по структуре и свойствам кристаллических соединений со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (ниобатов бария-стронция и бария-кальция (CBN)) (раздел 1) и о керамиках на основе этих материалов (раздел 2). В третьем

разделе описаны теоретические модели и методы анализа, применяемые при изучении дисперсии диэлектрической проницаемости.

**Во второй главе** приводится описание процедуры изготовления образцов керамик CBN с различными процентными соотношениями бария и кальция, и их последующего тестирования путем исследования структуры (методом растровой электронной микроскопии (РЭМ)) и диэлектрических свойств. Показано, что образцы, полученные при  $x=0,3$  (CBN30) имеют оптимальное сочетание структурных и диэлектрических характеристик, что позволило автору выбрать этот состав для дальнейших исследований. В заключении главы приведено описание методики приготовления твердых растворов керамики CBN30 с модифицирующими добавками, результаты исследования их структуры и элементного состава.

**В третьей главе** изложены и проанализированы полученные автором оригинальные экспериментальные результаты. В **разделах 1-3** представлены результаты **проведенных впервые** экспериментальных исследований зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости от частоты (в интервале 0,01 Гц – 30 МГц) и температуры (от комнатной до 300°C) для исходного, немодифицированного, образца керамики CBN30 и образцов, модифицированных SrTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub> и LiTaO<sub>3</sub> в количестве 5 мас.%. Также приведена информация по используемому в работе методу измерения диэлектрических спектров.

Для исследуемых соединений были обнаружены следующие особенности диэлектрических свойств изученных материалов: резкое увеличение диэлектрической проницаемости в области низких частот и наличие двух частотных областей нестабильных значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь: ниже 10 Гц и в районе 10 МГц. Обнаружено, что нестабильность диэлектрических свойств при низких частотах исчезает при фазовом переходе, а резонансный тип диэлектрического отклика на высоких частотах после отжига при 300 °С меняется на релаксационный. Анализ диэлектрических спектров, проведенный в **разделе 2** при помощи построения комплексных диаграмм диэлектрической проницаемости и диэлектрического модуля, позволил охарактеризовать наблюдаемые диэлектрические процессы, и определить соответствующие энергии активации. Характерные значения временной постоянной для высокочастотного процесса составили порядка  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  с, что позволило отнести механизм поляризации к ионному типу. Показано, что высокие значения диэлектрической проницаемости при низких частотах обусловлены движением носителей заряда, а именно объемно-зарядовой поляризацией на границах зерен. Характерные времена установления этого типа поляризации составили, в зависимости от температуры,  $10^{-6}$ – $10^{-2}$  с.

Исследования процессов переключения, результаты которых приведены в **разделе 4**, показали, что для модифицированных образцов, по сравнению с чистым CBN30, наблюдается увеличение значений переключаемой поляризации и коэрцитивного поля.

В **разделе 5** автором проведен анализ температурных зависимостей проводимости исследуемых соединений, который позволил выделить три характерные температурные области, для которых отличаются энергии активации. Автор попытался установить корреляции температур переходов между этими областями с особыми температурными точками, при которых наблюдались изменения диэлектрических свойств и петель гистерезиса, привлекая для этого, в том числе, структурные данные.

В **заключении** работы автор изложил основные результаты и выводы, которые соответствуют выносимым на защиту положениям.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что установленные корреляции структура-свойства в исследованных соединениях могут послужить основой для путей дальнейшей модификации керамических соединений на основе тетрагональной вольфрамовой бронзы. Таким образом, диссертационная работа Гусевой О.С. содержит как фундаментальные, так и прикладные результаты. **Достоверность** представленных результатов базируется на использовании современных методов исследования структуры и диэлектрических свойств материалов.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Тем не менее, к диссертационной работе имеются следующие **замечания**.

1. Как правило, в экспериментальных работах выделяется отдельный раздел (глава), посвященный экспериментальной части, в котором приводится подробная информация о методах измерений, использованных в работе, а также инструментальных погрешностях, ошибках определения величин, если они измерены косвенным образом. Хотя методика измерения спектров диэлектрической проницаемости описана в разделе 3.1, методика измерений петель гистерезиса – в разделе 3.4, однако, отсутствуют данные о погрешностях и ошибках определения значений рассчитанных величин, например, времен релаксации и энергии активации.
2. Автор не объясняет достаточно высокие значения ( $>1$ ) энергии активации, полученные для низкочастотных релаксационных процессов (табл. 3.2). Рассчитанные же значения энергии активации для процессов низкочастотной проводимости (раздел 3.5) имеют гораздо меньшие значения, хотя логично было бы предположить, что поскольку именно низкочастотная проводимость приводит к появлению объемно-зарядовой низкочастотной поляризации, энергии активации должны быть одного порядка.

Тем не менее, несмотря на высказанные замечания и некоторые погрешности в изложении материала, работа производит впечатление тщательно проведенного и законченного научного исследования. Высказанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных в работе результатов и не снижают ее научную значимость. Объем полученных результатов, их новизна и актуальность позволяют считать, что диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Содержание диссертационной работы Гусевой О.С. «Диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики твердых растворов на основе ниобата бария-кальция» по актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости, удовлетворяет критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. (в текущей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук и соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук, доцент,  
старший научный сотрудник кафедры физики полимеров и кристаллов  
физического факультета Московского государственного  
университета имени М.В.Ломоносова  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2  
тел.:7(495)9390175, e-mail: [malysh@polly.phys.msu.ru](mailto:malysh@polly.phys.msu.ru)

Согласна на обработку персональных данных.

Мальшикина Инна Александровна  
04 декабря 2023 г.

И.о декана физического факультета  
Московского государственного  
университета имени М.В.Ломоносова  
профессор



В.В. Белокуров