



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВО «ВГТУ», ВГТУ)

Московский пр-т, д. 14, Воронеж, 394026
Тел./факс (473) 246-42-65
E-mail: mail@vorstu.ru, <http://www.vorstu.ru>
ОГРН 1033600070448
ИНН/КПП 3662020886/366601001

№ _____
на № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор ВГТУ
по науке и инновациям
Проздов И.Г.

_____ апреля 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертации *Щёголевой Татьяны Валерьевны* «Влияние состава, температурных режимов получения и условий эксплуатации на стабильность физических параметров пьезоэлектрической керамики системы цирконата – титаната свинца», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Твердые растворы цирконата – титаната свинца ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ - ЦТС) уже продолжительное время широко применяются для создания пьезоэлектрической керамики, которая производится в большом объеме промышленным способом. Практическая значимость материала привлекает значительное внимание исследователей, стремящихся улучшить его эксплуатационные характеристики. Последнее достигается путем оптимизации состава, введением микродобавок и подбором технологических режимов синтеза и спекания керамического материала.

В связи с этим диссертация *Щёголевой Т. В.*, основной целью которой стало «установление связи температурных процессов получения стехиометрического состава керамики системы цирконата-титаната свинца с температурной стабильностью физических параметров, необходимых для ее использования в качестве рабочего тела в устройствах частотной селекции и датчиках угловых скоростей», несомненно, является актуальной.

В соответствии с поставленной целью диссертантом был решен ряд задач, включающий:

1. Определение набора параметров сегнетоэлектрических керамик, обуславливающих высокую термическую стабильность эксплуатационных характеристик устройств частотной селекции и датчиков угловых скоростей.

2. Экспериментальное исследование температурных зависимостей пьезоэлектрических свойств различных образцов сегнетоэлектрических керамик системы ЦТС, для выявления максимально термостабильных материалов.

3. Изучение физических свойств образцов модифицированной сегнетоэлектрической керамики ЦТС с улучшенной термостабильностью, используемых в качестве рабочего тела в частотно-селективных устройствах и датчиках угловых скоростей.

4. Установление влияния режимов получения (температуры и длительности обработки) керамики ЦТС на её физические свойства. Определение температурных зависимостей электрофизических параметров образцов ЦТС при их использовании в качестве рабочих тел в частотно-селективных устройствах и датчиках угловых отклонений.

На основании проведенных экспериментальных исследований и их анализа автором получен ряд важных *результатов*, среди которых наиболее значимыми, на наш взгляд, являются следующие:

1. Определены зависимости пьезоэлектрических параметров экспериментальных образцов элементов устройств частотной селекции от параметров технологического процесса.

2. Установлены температурные режимы получения пьезокерамики системы ЦТС определенного состава, обеспечивающие температурную стабильность пьезокерамических элементов при их работе в устройствах частотной селекции в диапазоне рабочих температур.

3. Обоснованы предположения относительно причин возникновения паразитных линий в спектре резонансных частот пьезокерамических элементов полосовых фильтров.

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.

Диссертационная работа включает в себя введение, четыре главы, заключение и список литературы, который состоит из 105 наименований. Текст изложен на 116 страницах машинописного текста и включает 43 рисунка и 14 таблиц.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Изложенные в диссертации результаты достаточно хорошо обоснованы и прошли *апробацию* на 4 международных и российских конференциях. Результаты работы были апробированы практически в ряде разработок АО «НИИ «Элпа».

На основе проведенных исследований опубликовано одиннадцать научных работ, в том числе две - в изданиях, *рекомендованных ВАК РФ*, получено 5 патентов на изобретение и 3 на полезную модель.

Во введении сформулированы задачи, решаемые в диссертационной работе, обоснована их актуальность, новизна и практическая значимость. Представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов. Приведены сведения о структуре и объеме диссертации, её апробации и публикациях.

Первая глава диссертации содержит обзор публикаций по теме исследования, а также анализ текущего состояния проблемы. Рассмотрены перспективные сегнетоэлектрические материалы, в частности керамические пьезоэлектрические керамики на основе системы цирконата - титаната свинца ($\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ - ЦТС). Эти твердые растворы являются основой значительной части современных пьезоэлектрических материалов с различным сочетанием электрофизических параметров. Обсуждаются основные свойства пьезоэлектриков.

Вторая глава посвящена технологии изготовления пьезоэлектрической керамики и устройств на её основе. Обсуждаются способы повышения температурной стабильности пьезоматериала. Описан многоэтапный процесс изготовления пьезоэлектрической керамики, в котором выделены основные операции, определяющие температурную стабильность материала.

Представлены сведения об основных методиках исследования физических характеристик пьезокерамических образцов.

Изложены методы измерения параметров фильтров и датчиков специального применения.

В третьей главе приведены основные параметры полосовых фильтров. Представлены сведения о пьезорезонансных полосовых фильтрах, обсуждаются аналитические методы анализа волновых процессов в пьезоэлектриках в виде диска и квадратной формы. Приведены результаты численного расчёта пьезоэлектрического резонанса с помощью программного пакета SAMCEF Field – OOFELIE, реализующего решение дифференциальных уравнений методом конечных элементов.

В работе проведен расчет зависимостей частот резонанса и антирезонанса пьезоэлементов от значений диэлектрической проницаемости

материала. Вычисления проводились для двух разных габаритных размеров пьезоэлемента: $4,0 \times 4,0 \times 0,55$ мм (металлизация частичная $2,0 \times 2,0$ мм) и $4,0 \times 4,0 \times 0,3$ мм (металлизация сплошная).

На основании полученных результатов автор делает вывод о том, что, «повышение значения диэлектрической проницаемости снижает значение относительного резонансного частотного промежутка».

В четвёртой главе представлены результаты измерений пьезоэлектрических свойств керамических материалов системы ЦТС в диапазоне температур от -60 до $+85$ °С. Исследования осуществляли с целью поиска состава, обладающего оптимальными эксплуатационными характеристиками применительно к полосовым фильтрам. Особое внимание уделялось требованию температурной стабильности резонансной частоты в диапазоне температур $-60 \div +85$ °С.

В качестве базового автором был выбран состав $0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6 \text{ вес. \% } PbO$ (ЦТС-40), полученный путем спекания исходного порошка при температуре 1120 °С.

Было установлено, что наибольшей температурной стабильностью обладают пьезоэлементы, полученные путем спекания порошков ЦТС-40 при температуре 1120 °С. Для эксперимента использовали составы с различным содержанием комплексной добавки. Для повышения пьезоактивности материала был проведён цикл экспериментов по варьированию комплекса добавок, обеспечивающих высокий коэффициент электромеханической связи в сочетании со стойкостью к внешним воздействиям. В качестве базового был выбран состав $0,98[Pb_{0,95}Ba_{0,05}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3] + 0,02[Cd(BiMn_{1/4})O_3] + 0,6 \text{ вес. \% } PbO$, полученный путем спекания исходного порошка ЦТС-40 при температуре 1120 °С.

Другие составы отличались от базового на четверть мольного процента в соотношении цирконий/титан. Для каждого из пяти составов прессовалось не менее 60 заготовок, которые спекались при трёх температурах (1060 °С, 1080 °С и 1100 °С) и поляризовались при нескольких режимах.

Установлено, что увеличение содержания титаната свинца в твердом растворе приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и коэффициента электромеханической связи. Наряду с этим обнаружено, что механическая добротность пьезорезонатора увеличивается при повышении температуры спекания.

Рассмотрено влияние процессов старения на частотные характеристики пьезоэлементов для датчика угловых скоростей. Вследствие старения свойства пьезокерамики и, соответственно, рабочих элементов могут меняться в ходе эксплуатации. Для стабилизации технических параметров устройств производят их искусственное старение за счёт выдержки в постоянном электрическом поле.

Автором обнаружено, что отклонение относительной частоты резонанса пьезоэлементов из ЦТС-40, полученных при температуре спекания 1120 °С, не превышает 0,5 %. Это обеспечивает наименьшее отклонение рабочей частоты пьезокерамического фильтра в диапазоне температур от – 60 до +85 °С, что превосходит свойства фильтра аналогичной конструкции на основе традиционной керамики ЦТС-47.

Диссертация *Щёголевой Т. В.* имеет важное **практическое значение**.

Полученный путем подбора химического состава и оптимизацией температуры спекания пьезокерамический материал на основе цирконата титаната свинца позволил повысить температурную стабильность полосовых фильтров и датчиков угловых скоростей.

Результаты диссертации уже внедрены в производство АО «НИИ «Элпа» и поставляются в АО «Сарапульский радиозавод», г. Сарапул, ОАО «Азовский оптико-механический завод», г. Азов, АО «Машиностроительный завод им. Кирова», Республика Казахстан, АО «ЦКБ «Титан», г. Волгоград, ЗАО «ИЦ ГОЧС «БАЗИС» г. Москва.

Усовершенствованный *Щёголевой Т. В.* материал и установленные технологические режимы его получения могут быть востребованы такими научными и производственными коллективами, как ООО «Аврора-ЭЛМА» (г. Волгоград), Институт физики ЮФУ (г. Ростов – на - Дону), Воронежский государственный университет, Корпорация НПО "Риф" (г. Воронеж), и др.

Вместе с тем, диссертация не лишена **недостатков**, некоторые из которых отмечены ниже:

1. Решая важную практическую задачу по улучшению эксплуатационных характеристик исследуемого материала, автор не объясняет физические причины, обуславливающие наблюдаемые в эксперименте закономерности. Например, не затрагивается вопрос: «Почему температурный коэффициент частоты исследуемого материала зависит от температуры спекания?» и т.д.

2. Путем численных расчетов с использованием метода конечных элементов (глава 3), автор получил зависимость резонансной частоты пьезоэлемента от диэлектрической проницаемости материала. Однако, согласно существующим представлениям частота резонанса электрически и механически свободного пьезоэлемента определяется только его геометрическими размерами, плотностью и упругим модулем и не зависит явным образом от его электрофизических свойств.

В связи с этим упомянутые зависимости, на наш взгляд, нуждаются в подробном обсуждении. Кроме того, следовало привести оценку погрешности результатов численных расчетов.

3. В работе отсутствуют сведения о режиме поляризации пьезоэлектрической керамики. Вместе с тем известно, что электромеханические свойства материала существенно зависят от этой процедуры.

4. В тексте встречаются неудачные выражения. Например, на стр. 76 читаем: «Граничными условиями... являются параметры пьезокерамики: Удельная плотность, добротность и т.д.»

Заключение о диссертации

Диссертация *Щёголевой Т. В.* «Влияние состава, температурных режимов получения и условий эксплуатации на стабильность физических параметров пьезоэлектрической керамики системы цирконата – титаната свинца» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно. Диссертация соответствует паспорту специальности и отвечает требованиям Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., а её автор *Щёголева Татьяна Валерьевна* заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв о диссертации *Щёголевой Т. В.* обсуждён и утверждён на заседании кафедры физики твёрдого тела Воронежского государственного технического университета, протокол № 15 от 3 апреля 2017 года. Присутствовало на заседании: 11 человек. Результаты: «за» - 11 человек, «против» - 0 человек, «воздержались» - 0 человек.

Отзыв составлен профессором кафедры физики твёрдого тела, доктором физико-математических наук (специальность 01.04.07), профессором Коротковым Леонидом Николаевичем.

Заведующий кафедрой физики
твёрдого тела ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный
технический университет» (ВГТУ),
д.ф.-м.н., профессор

Юрий Егорович Калинин

Служебный адрес и телефон: 394026, г. Воронеж, Московский проспект, 14
(ауд. 225); kalinin48@mail.ru; телефон: +7 (473) 246-66-47.

Phil Kalinin