

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет», д.т.н.
Коновалов Д.А.

«22» октября 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный технический университет» о диссертации *Топчиёва Анатолия Андреевича «Влияние модификаторов на диэлектрические свойства и формирование структуры керамики на основе цирконата – титаната свинца»*, представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Развитие современного приборостроения, электроники, оптомеханических и микроэлектромеханических систем тесно связано с поиском и применением новых материалов, обладающих высокими и стабильными электромеханическими свойствами. Этим критериям уже продолжительное время в значительной степени отвечает пьезоэлектрическая керамика на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС).

Твердые растворы ЦТС были получены более пятидесяти лет тому назад. С тех пор эти материалы непрерывно совершенствовались, как за счет оптимизации технологических режимом, так и посредством введения в них различных модификаторов. В результате этого эксплуатационные характеристики пьезокерамик на основе цирконата-титаната свинца возросли в разы. Вместе с тем, потенциал совершенствования их эксплуатационных характеристик далеко не исчерпан. При этом наряду с материаловедческими проблемами перед исследователями стоят физические задачи, связанные, в частности, с кинетикой распределения легирующих примесей в керамическом материале и их влиянием на форму и размеры кристаллитов и сегнетоэлектрическую доменную структуру.

В связи с этим диссертация *Топчиёва Анатолия Андреевича*, целью которой стало выявление влияния модификаторов и конечной температуры спекания на структуру и физические свойства керамики на основе цирконата-титаната свинца, и на особенности электрофизических свойств и микроструктуры керамики металлизированной по различным технологиям, представляется актуальной, как с точки зрения физики конденсированного состояния, так и с точки зрения физического материаловедения.

Для достижения поставленной цели им были поставлены и решены следующие задачи:

1. Проведено спекание заготовок керамики ЦТС-46, при различной температуре с выдержкой при данной температуре и без выдержки.

2. Сделан анализ доменной структуры и структуры зерен образцов керамики ЦТС-46 с использованием современных методик электронно-растровой и атомно-силовой микроскопии.

3. Выполнено сравнительные исследования керамик на основе ЦТС, металлизированных по промышленной технологии и СВЧ металлизации.

4. Исследован элементный состав промышленных модификаций керамики ЦТС (ЦТС-19, ЦТССт, ЦТБС) и спеченных при различных температурах образцов керамики ЦТС-46 для выявления однородности вхождения модификаторов.

5. Проведен анализ диэлектрических свойств образцов керамик на основе ЦТС.

Для реализации данных задач А.А. *Топчиёв* выполнил большой объем экспериментальных исследований с применением современного оборудования.

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

1. Показано, что большинство модифицирующих добавок улетучивается в процессе спекания, следовательно, роль модифицирующих оксидов состоит не столько в изменении свойств конечных образцов за счет легирования, сколько во влиянии на формирование структуры зерен.

2. Обнаружено влияние воздействия электронного пучка в процессе исследования образцов сегнетоэлектрической керамики на релаксационные процессы в инфранизком частотном диапазоне.

3. Установлено, что формирование доменной структуры керамики ЦТС-46 зависит от температуры спекания. У образцов, спеченных до 930 °С, преобладают домены произвольного размера и формы. Полосовая доменная структура наблюдается у образцов, спеченных при температурах 930 – 970 °С.

4. Обнаружено, что модифицирующая добавка в виде 2% оксидов цинка, марганца и висмута приводит к уменьшению размеров зерна керамики титаната-цирконата свинца (~ 4 – 8 мкм у ЦТС-19 и ~ 3 – 5 мкм у ЦТССт), не изменяя формы зерен.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 131 страница основного текста, 81 рисунок, 19 таблиц, список литературы из 115 наименований.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Изложенные в диссертации результаты хорошо *апробированы*. Они были *доложены* на 9 международных и российских семинарах и конференциях. На основе проведенных исследований опубликовано 9 работ, из них 3 статьи в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus и Web of Science и 6 статей в сборниках трудов конференций и всероссийских журналах.

Во введении сформулированы цели задачи, решаемые в диссертационной 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 по теме исследований. В ней описаны основные свойства объектов исследования. Приведены основные диэлектрические характеристики пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС), рассмотрена фазовая диаграмма твердых растворов цирконата-титаната свинца. Обсуждаются модификаторы, используемые для улучшения электромеханических свойств пьезокерамик ЦТС.

Подробно описаны способы металлизации пьезоэлектрических керамик. Особое внимание уделено сравнительно новому способу – металлизации в ВЧ или СВЧ электромагнитном поле.

Вторая глава содержит описание основных экспериментальных методов исследования структуры и диэлектрических свойств исследуемых материалов.

Перечислены исследуемые в диссертации модифицированные составы ЦТС: ЦТС-19 – $Pb_{0,95} Sr_{0,05} (Zr_{0,53} Ti_{0,47}) O_3 + 1\% Nb_2O_5$; ЦТБС – $Pb_{0,75} Ba_{0,25} (Zr_{0,53} Ti_{0,47}) O_3 + 0,08\% SrCO_3$; ЦТССт – $98\% ЦТС-19 + 2\% (ZnO + Bi_2O_3 + MnO_2) + 0,65\% La_2O_3$; ЦТСНВ – $Pb_{0,813} Sr_{0,044} (Na_{0,419} Bi_{0,527})_{0,143} (Zr_{0,5636} Ti_{0,4364}) O_3$; ЦТС-46.

Описан технологический регламент спекания образцов ЦТС-46, на основании которого обоснован выбор режимов спекания исследуемых в диссертации образцов.

Третья глава посвящена исследованию влияния модификаторов на структуру промышленных составов керамики ЦТС и равномерность их вхождения в образцы.

Для всех составов характерно повышенное содержание кислорода и пониженное содержание свинца, по сравнению стехиометрическим, что обусловлено частичным испарением свинца в ходе спекания образца.

Обнаружено, что модифицирующие добавки – стронций в образцах ЦТС-19; стронций и цинк в образцах ЦТССт, сосредоточены в отдельных блоках. Наряду с этим, присутствие добавок висмута и марганца в образцов керамики ЦТССт не было установлено.

Обсуждается влияние способа нанесения электродов (по промышленной технологии и СВЧ–металлизация) на структуру и электрофизические параметры образцов свойства керамик ЦТС с различными модифицирующими добавками.

Для всех исследуемых образцов (керамики ЦТС-19, ЦТССт, ЦТБС), раздел электрод – керамика проявляется достаточно четко. При этом анализ элементного состава на боковых сколах в приэлектродной области, показал отсутствие материала электрода (серебра) в области керамики.

Оценка размеров зерен показала, что незначительная добавка марганца и висмута приводит к уменьшению размера зерен керамики ЦТССт.

Исследования комплексной диэлектрической проницаемости в инфранизкочастотном диапазоне (0,1 – 10 Гц) выявили существенные различия в поведении дисперсионных зависимостей диэлектрического отклика керамик ЦТС-19 и ЦТССт. У образца ЦТС-19 на частотах ниже 5 Гц имеет место резкий рост мнимой части диэлектрической проницаемости и «разброс» действительной части. В тоже время у образцов керамики ЦТССт, в области частот 5 – 10 Гц, наблюдается максимум мнимой части диэлектрической проницаемости, и резкий рост действительной части, что свидетельствует о наличии релаксационных процессов на низких частотах.

В четвертой главе изложен анализ физических свойств образцов сегнетоэлектрической керамики системы цирконат-титанат свинца (ЦТС-46), спеченных

при различных температурах с выдержкой во времени и без. Обнаружено, что в интервале температур спекания 890 – 950 °С, размер зерна увеличивается с увеличением температуры спекания, тогда как при дальнейшем увеличении температуры (с 950 до 970 °С) увеличения размера зерен не наблюдается. Таким образом, у керамики ЦТС-46, существует «пороговая» температура спекания – 950°С, выше которой рост зерен в процессе рекристаллизации прекращается. В образцах, спеченных без выдержки во времени, видны мелкие зерна «прилепленные» к большим. Предполагается, что в процессе выдержки рост крупных зерен происходит за счет мелких.

Анализ РЭМ изображений выявил у образцов, спеченных при температурах 890 – 930 °С помимо зерен обычной формы, зерна («спёки») значительно большего размера. Исследования элементного состава показал присутствие в «спёках» элементов, входящие в состав модифицирующих оксидов, которые отсутствуют в обычных зернах.

После отжига при температурах 930 – 950 °С модифицирующие примеси, улетучиваются.

Исследование доменной структуры методом РФМ выявили, что домены образцов, спеченных при 860 и 890°С, имеют произвольную форму с нечеткими границами раздела; У образцов, спеченных при 910 и 930 °С, преобладают домены произвольного размера и формы, но в отдельных зернах проявляются и полосовая доменная структура. У образцов, спекаемых с выдержкой при температуре спекания, полосовая доменная структура хорошо просматривается уже при температуре спекания 910°С, тогда как у образцов, спеченных без выдержки, полосовые домены хорошо различимы только при температуре спекания 930°С. Ширина полосовых доменов в среднем составляет 100–200 нм. В областях, имеющих вид «спёков» доменную структуру выявить не удалось.

Сравнительный анализ частотных зависимостей диэлектрической проницаемости выявил наличие у образцов, спеченных без выдержки, аномалии в области низких частот, отсутствующие у образцов, спеченных с выдержкой во времени, обусловленный вкладом миграционной поляризации.

Данный результат полностью коррелирует с результатами по температурному диапазону существования аномальной структуры, содержащей модифицирующие оксиды, испаряющиеся в интервале температур от 910 до 930°С.

В **заключении** диссертации представлены выводы по результатам работы.

Диссертация А.А. *Топчиёва* имеет важное **практическое значение**.

Автором проведено систематическое экспериментальное исследование влияния модифицирующих добавок и технологических режимов на формирование зеренной структуры и диэлектрические свойства пьезоэлектрической керамики ЦТС. Изучено влияние способа нанесения металлических электродов на свойства образцов пьезокерамики. Результаты этих исследований позволяют сократить производственный цикл металлизации керамики, увеличить адгезионные свойства металлизации.

Полученные в ходе выполнения работы результаты могут быть востребованы на предприятиях и научных центрах, занимающихся разработкой 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).

Вместе с тем имеются **замечания** к тексту диссертации.

1. В Главе 2 диссертации излишне подробно описаны принцип действия и структурные схемы измерительных приборов. Вместе сведения о погрешностях измерений, не приведены. Отсутствуют сведения о режимах измерения, в частности, о величине измерительного напряжения. Не представлена информация о точности поддержания температуры в технологических и измерительных камерах.

2. В методической части диссертации (Глава 2) отсутствует какая-либо информация о методах и режимах нанесения электродов. Это крайне затрудняет восприятие той части текста, в которой речь идет о влиянии электродов и метода их нанесения на электрофизические свойства образцов керамики (Глава 3).

3. В подразделе «Научная новизна» на стр. 4-5 читаем: «Впервые проведены систематические исследования влияния технологий вжигания серебросодержащих паст в поверхностный слой керамики для образования электродов, на структуру и диэлектрические свойства керамики ЦТС. Показана независимость сегнетоэлектрических свойств от способа металлизации.»

На наш взгляд формулировка этого тезиса несколько неудачная, поскольку «сегнетоэлектрические свойства» - а это, прежде всего, петли сегнетоэлектрического гистерезиса, динамика доменов и др. в работе не изучались.

4. В разделе 4.1.2 при обсуждении распределение легирующей примеси в ЦТС-46 автор не рассматривает возможность ее локализации на границах зерен, где, как известно, она скапливается в большинстве керамик.

Впечатление от работы значительно выиграло бы если автор представил физическую модель, поясняющую, почему примесные атомы скапливаются в так называемых «спеках».

5. В подразделе «Заключение» на стр. 115, пункт 8 читаем: «Формирование доменной структуры керамики ЦТС-46 в процессе синтеза...». Это некорректное утверждение, поскольку доменная структура появляется ниже температуры Кюри, что гораздо ниже температуры синтеза.

Заметим, однако, что отмеченные недостатки не являются существенными и *не влияют на общее хорошее впечатление от работы.*

Заключение о диссертации

Диссертация Топчиёва Анатолия Андреевича «Влияние модификаторов на диэлектрические свойства и формирование структуры керамики на основе цирконата – титаната свинца» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно и на высоком научном уровне. Диссертация отвечает критериям п.п. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции 2021 г.), соответствует специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, а её автор *Топчиёв Анатолий Андреевич* заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по данной специальности.

Отзыв о диссертации *Топчиёва Анатолия Андреевича* обсуждён и утверждён на заседании кафедры физики твёрдого тела Воронежского государственного технического университета, протокол № 5 от 11 октября 2021 года. Присутствовало на заседании: 14 человек. Результаты голосования: «за» – 14 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. 228);
kalinin48@mail.ru; телефон: +7 (473) 246-66-47.

на обработку персональных данных согласен