

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
МАЛЫШЕВОЙ Натальи Евгеньевны
на тему «Диэлектрическая релаксация в керамике ниобата лития-натрия»
по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

В работе Малышевой Н.Е. проведено исследование диэлектрических свойств керамики ниобата лития-натрия $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.9$), а также ряда пористых образцов для $x=0.1$ в широком диапазоне температур, включающем температуру структурных фазовых переходов.

Тема исследований связана с поиском новых пьезоэлектрических керамических материалов, призванных заменить перовскиты цирконата-титаната свинца, обладающие превосходными электромеханическими свойствами и широко используемые в качестве датчиков, приводов и преобразовательных устройств, однако, содержащие в составе свинец, что в последние десятилетия считается недостатком с экологической точки зрения. Среди безсвинцовых материалов в качестве новых диэлектрических материалов активно изучаются щелочные ниобаты (NaNbO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3). Наиболее изученными являются ниобаты натрия-калия. Их преимуществами являются хорошая температурная стабильность пьезоэлектрических свойств, высокие механические коэффициенты качества, усталостная прочность, биосовместимость. Однако имеющиеся недостатки (трудности в получении высокой плотности спеченных продуктов, отклонения от стехиометрии и последующее образование вторичных фаз) не позволяют использовать данные материалы в промышленных изделиях. В последнее время возрос интерес к ниобатам лития-натрия. Они имеют структуру типа перовскита и демонстрируют несколько структурных фазовых переходов. Имеющиеся в литературе данные (низкие диэлектрические потери, низкий коэффициент старения, высокая проницаемость) свидетельствуют о том, что этот материал является многообещающим для высокотемпературных и высокочастотных приложений.

Все это определяет **актуальность и практическую значимость** поставленной в работе цели: с помощью набора методов определить механизмы формирования сегнетоэлектрических свойств и природу релаксационных процессов в керамиках ниобата лития-натрия.

Структура и объем диссертации. Представленная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 126 наименований. Работа изложена на 166 страницах, включает 99 рисунков и 15 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

Глава 1 посвящена анализу литературных данных о кристаллической структуре и основных диэлектрических свойствах ниобата натрия и керамик на его основе (ниобаты калия-натрия, лития-натрия). В заключении данной главы определена проблематика настоящего исследования.

В главе 2 охарактеризованы использованные в работе методы экспериментального исследования (растровая электронная микроскопия (РЭМ), диэлектрическая спектроскопия, пироэлектрический анализ), большое внимание уделено разнообразным методикам анализа диэлектрических спектров. Выбор экспериментальных методов полностью адекватен поставленным задачам исследования.

В главе 3 приводится описание общих принципов получения пьезоэлектрических керамических материалов, а также процедур синтеза исследуемых соединений.

В главах 4-5 изложены и проанализированы полученные автором оригинальные экспериментальные результаты.

Четвертая глава посвящена изучению структуры соединений $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ и дисперсии диэлектрической проницаемости в широком диапазоне температур, включающем температуры фазовых переходов. При помощи метода РЭМ

показано, что при замене ионов калия на ионы лития в структуре ниобата наблюдается изменение формы зерен, что, в свою очередь, повышает плотность упаковки и микротвердость образцов. В главе представлены **проведенные впервые** исследования механизмов поляризации (дебаевская, резонансная, миграционная) изучаемых образцов для двух выбранных составов. Результаты этих исследований позволили автору проследить изменения типа диэлектрической дисперсии с дебаевского на резонансный при фазовом переходе. Анализ данных в формализмах диэлектрического модуля и действительной части проводимости показал, что в образце керамики с большей концентрацией Li на границах зерен создается объемный заряд, подавляющий возникновение полярного состояния. Это позволило автору определить оптимальное соотношение Li/Na (1/9), при котором образцы обладают хорошей механической прочностью и сегнетоэлектрическими свойствами.

В пятой главе приведены результаты изучения частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости в широком интервале температур для пористого образца керамики определенного в предыдущей главе оптимального состава $\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{NbO}_3$ в зависимости от объемной концентрации пор (10, 20, 30 и 40%). Важным результатом исследования является полученные автором свидетельства об изменении типа фазового перехода в образце, содержащем поры, по сравнению с образцом без пор. Для всех образцов с порами **впервые** были обнаружены области частот, на которых наблюдались отрицательная емкость или явление антирезонанса диэлектрической проницаемости, которые автор связывает с колебаниями объемного заряда, образующегося на границах пор, происходящими в противофазе управляющим электрическим полем. Проведенные оценки величин энергий активации наблюдаемых релаксационных процессов и их температурных зависимостей в совокупности с данными фазовой диаграммы исследуемых соединений позволили сопоставить наблюдаемые явления с структурными изменениями, происходящими при фазовых переходах.

По тексту диссертационной работы имеются следующие замечания и вопросы:

1. В главе 3 в таблице 3.2 приведены данные для образцов с $x=0.7$ и 0.8 , которые впоследствии не исследовались. Из каких соображений они не были исследованы?

2. Графическое представление результатов иногда вызывает вопросы. Например, на рис. 4.4 не ясно, для какой частоты измерительного поля приведены кривые, по какой-то причине нет данных для $x=0.2$, $0,6$ и $0,9$ (хотя в работе автора [А4] данные для $x=0.2$ приведены). На рис. 4.5 и 4.6 выбран неудачный масштаб по оси ординат (хорошо бы выбрать логарифмический), вследствие чего невозможно определить уровень значений диэлектрической проницаемости при высоких частотах, а в подписи под рисунком не указано, для какой температуры приведены кривые.

3. Из фотографии на рис. 5.1 видно, что есть распределение пор по размерам. Можно ли как-то влиять на данное распределение и формировать образцы с контролируемым размером пор? Ведь под конкретное значение объемной доли пор могут попадать образцы как с большим количеством пор малого объема, так и с малым количеством пор большого объема. Можно ли предсказать, как будут вести себя диэлектрические свойства при этом?

4. Из текста не ясно, как определены времена релаксации $\tau_{\varepsilon 1}$ и $\tau_{\varepsilon 2}$ на рис. 5.24.

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. Полученные результаты отражены в 4 статьях опубликованных в журналах, входящих в Перечень ВАК. Результаты апробированы на всероссийских и международных конференциях.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Содержание диссертационной работы Малышевой Н.Е. «Диэлектрическая релаксация в керамике ниобата лития-натрия» 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)9394408, e-mail: malysh@polly.phys.msu.ru

Согласна на обработку персональных данных

Малышкина Инна Александровна

20 марта 2023г.

И.о декана физического факультет
Московского государственного
университета имени М.В.Ломоносов
профессор

З.В. Белокуров